

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS COLOIDAIS DE TRIFLUORETO DE
ITÉRBIO**

Patricia Batista Teixeira da Silva*

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre profissional, área Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

Agência Financiadora: Angelus Indústria de Produtos Odontológicos S/A

**São Carlos - SP
2011**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S586on

Silva, Patricia Batista Teixeira da.

Obtenção de nanopartículas coloidais de trifluoreto de itérbio / Patricia Batista Teixeira da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

45 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Nanocompósitos. 2. Trifluoreto de itérbio. 3. Radiopacidade. I. Título.

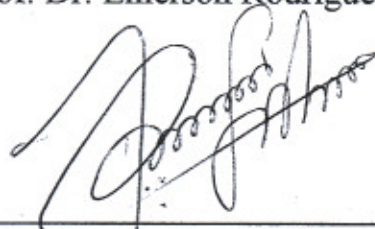
CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Profissional

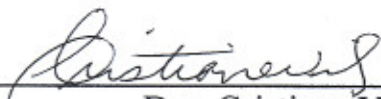
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado profissional da candidata **Patricia Batista Teixeira da Silva**, realizada em 16 de fevereiro de 2011:*



Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho



Dra. Cristiane Vila

***Dedico este trabalho em memória ao meu irmão
Cristiano e em memória à minha tia Anete.***

Agradeço especialmente,

Aos meus pais pelo apoio, pelo amor incondicional, e pelos sacrifícios que fizeram por mim.

Ao meu irmão Marcelo por sempre me incentivar a ultrapassar os obstáculos criados durante a minha vida.

Ao Rafael pelo amor, compreensão, por ser a minha referência e por trazer enormes emoções e felicidades nos anos que estamos juntos.

As minhas amigas Luciene, Cris e Ester por sempre estarem por perto, principalmente nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo pela orientação, ensinamentos e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e ao Prof. Dr. Edison Leite por disponibilizar a infraestrutura do LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar e do INCTMN – Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Materiais Nanométricos.

Ao Gerente de pesquisa e desenvolvimento da empresa Angelus Cesar Eduardo Bellinati pela oportunidade, confiança e liberdade no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Diretor proprietário da empresa Angelus Roberto Alcântara por permitir a realização deste trabalho.

A todos os colegas do LIEC, em especial aos colegas do grupo Tatiane e Luiz por toda a ajuda, discussões e sugestões.

Aos técnicos do LIEC Madalena, Rorivaldo e Ricardo pela ajuda com as medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Ao técnico da Angelus Vinicio pela ajuda com as imagens radiográficas.

Ao dentista consultor da Angelus Bruno por toda ajuda e discussões.

A ex-bolsista Giana pela imagem radiográfica digital.

Ao ex-pesquisador da Angelus Fabrício pelas sugestões e discussões.

A todos os colegas da Angelus que entre muitos desafios ao decorrer destes anos de trabalho me proporcionaram ótimos momentos de interação.

A Capes pela inclusão do mestrado profissional no programa de pós-graduação do Departamento de Química da UFSCar.

A todos do Departamento de Química da UFSCar, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

Compósitos odontológicos radiopacos são materiais que tem despertado grande interesse científico e tecnológico por possuírem propriedades ópticas e mecânicas diferenciadas quando comparados aos materiais odontológicos com polímeros puros.

Neste trabalho preparou-se nanocompósitos com características de resina odontológica com as nanopartículas sintéticas de YbF_3 , por meio da mistura dos componentes em estado coloidal.

As nanopartículas de YbF_3 foram sintetizadas por processamento hidrotérmico. Neste método, adicionou-se uma solução aquosa contendo YbCl_3 e $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. E como fonte de flúor foram utilizados NH_4F e NaBF_4 . Resultando em nanopartículas com tamanho médio 10 nm, na fase ortorrômbica.

Também foram preparados nanocompósitos de resina odontológica com YbF_3 com radiopacidade superior ao tecido do dente com 20% (massa/massa) de nanopartículas de YbF_3 sintética.

ABSTRACT

Radiopaque dental composites are materials that have attracted great scientific and technological interest due to their different optical and mechanical properties when compared to polymer-based dental materials.

In this work, dental resin nanocomposites were prepared with the as-synthesized YbF_3 nanoparticles by mixing the components in the colloidal state.

YbF_3 nanoparticles were synthesized by hydrothermal processing. In this method, it was added an aqueous solution containing YbCl_3 and $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Additionally, NH_4F and NaBF_4 were used as fluoride source. Resulting in nanoparticles with average size around 10 nm, which consisted of orthorhombic phase.

In addition, nanocomposites were prepared with the dental resin YbF_3 obtained. Which showed higher radiopacity than the tooth tissue with 20% in weight (w/w) using the as-synthesized YbF_3 nanoparticles.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Perspectivas Comerciais	6
1.2. Síntese de Nanopartículas Coloidais	7
1.3. Método Hidrotérmico	9
1.4. Nanocompósitos Poliméricos	11
2. METAS E OBJETIVO	14
2.1. Metas.....	14
2.2. Objetivos	14
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	15
3.1. Síntese das Nanopartículas de YbF_3	15
3.2. Síntese dos Compósitos.....	18
3.3. Caracterização.	19
3.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	19
3.3.1.1. Cálculo do Domínio de Coerência Cristalográfica (Tamanho Médio de Cristalito	20
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM).....	20
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	20
3.3.4. Projeto de Pesquisa	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
4.1. Primeira Etapa: Exploração do Método de Síntese	22
4.2. Segunda Etapa: Variação dos Reagentes Utilizados como Fontes de Flúor	23
4.3. Terceira Etapa: Otimização do Processo de Obtenção das Nanopartículas	26
4.4. Resultados das Sínteses dos Compósitos	38
5. CONCLUSÕES	43
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Imagem comparando a radiopacidade do dente, de uma cavidade vazia e diversos materiais restauradores. Adaptado de Imparato J. C.; Raggio D. ⁸	2
Figura 1.2. Variação das cores de emissão de dispersões coloidais aquosas de pontos quânticos de CdTe (a) e os correspondentes espectros de absorção óptica UV-Vis (b) e de fotoluminescência (c) dessas amostras. Adaptado de Silva et al. ¹⁶	9
Figura 3.1. Diagrama esquemático do método de síntese na etapa exploratória da síntese de obtenção de nanopátulas de YbF ₃	16
Figura 3.2. Diagrama esquemático do método de síntese na etapa de variação dos reagentes utilizados como fonte de flúor na síntese de obtenção de nanopátulas de YbF ₃	17
Figura 3.3. Diagrama esquemático do método de síntese na etapa de otimização do processo de obtenção das nanopátulas de YbF ₃	18
Figura 3.4. Diagrama esquemático do método de síntese dos compósitos.....	19
Figura 3.5. Diagrama esquemático do projeto de obtenção de nanopátulas coloidais de YbF ₃	21
Figura 4.1. Difrátogramas de raios X de amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico com temperatura de 180°C, concentração de 25 mol/L de HF e variação do tempo de 4(a), 8(b), 11(c), 18(d) e 24(e) horas.	23
Figura 4.2. Difrátogramas de raios X de amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico com as seguintes condições: (a) 25 mol/L de NaF e temperatura de 180°C 18 h; (b) 25 mol/L de NH ₄ F e temperatura de 180°C, 18 h; (c) 25 mol/L de NaBF ₃ e temperatura de 180°C e 18 h.....	24
Figura 4.3. Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) do YbF ₃ obtido pelo método hidrotérmico com 25 mol/L de NH ₄ F com temperatura de 180 °C e tempo de 18 h.	25
Figura 4.4. Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) do YbF ₃ obtido pelo método hidrotérmico com 25 mol/L de NaBF ₄ com temperatura de 180 °C e tempo de 18 h.....	26
Figura 4.5. Difrátogramas de raios X de amostras de YbF ₃ sintetizadas pelo método hidrotérmico com temperatura de 180°C, A.2: 50 mol/L de NH ₄ F e tempo de 12 h. B.2: 25 mol/L de NH ₄ F e tempo de 12 h. C.2: 50 mol/L de NaBF ₄ e tempo de 12 h. D.2: 25 mol/L de NaBF ₄ e tempo de 12h. E.2: 50 mol/L de NH ₄ F e tempo de 24	

- h. F.2: 25 mol/L de NH_4F e tempo de 24 h. G.2: 50mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h. H.2: 25 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h.....28
- Figura 4.6. Difratoformas de raios X de amostras de YbF_3 sintetizadas pelo método hidrotérmico com temperatura de 180°C para verificação de reprodutibilidade do método, A.3: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h. B.3: 25 mol/L de NH_4F e tempo de 12h. C.3: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h. D.3: 25 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h. E.3: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 24 h. F.3: 25 mol/L de NH_4F e tempo de 24 h. G.3: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h. H.3: 25 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h.....30
- Figura 4.7. Difratoformas de raios X de amostras de YbF_3 com quatro planos identificados (111), (210), (002), (321), utilizados no calculo de Scherrer.....31
- Figura 4.8. Difratoformas de raios X de amostras de YbF_3 . Triplicação das condições de síntese que apresentaram partículas com menor e maior tamanho. A.4: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h. C.4: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h. G.4: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h.....33
- Figura 4.9. Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) da amostra de YbF_3 , A.2: 50mol/L de NH_4F e tempo de 12h, obtida pelo método hidrotérmico. 34
- Figura 4.10. Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) da amostra de YbF_3 , C.2: 50mol/L de NaBF_4 e tempo de 12h, obtida pelo método hidrotérmico.35
- Figura 4.11. Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) da amostra de YbF_3 , G.2: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h, obtida pelo método hidrotérmico.35
- Figura 4.12. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de YbF_3 , A.2: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h, obtida pelo método hidrotérmico.36
- Figura 4.13. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de YbF_3 , C.2: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h, obtida pelo método hidrotérmico37
- Figura 4.14. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de YbF_3 , G.2: 50mol/L de NaBF_4 e tempo de 24h, obtida pelo método hidrotérmico.38
- Figura 4.15. Imagens radiográficas de pastilhas preparadas com material do dente (dentina) e compósitos preparados com diferentes percentuais (40 %, 30 %, 20 %, 10 % e 5 %) de massa de micropartículas comerciais.....39
- Figura 4.16. Imagem radiográfica de pastilha preparada com compósito contendo 40 % de massa da amostra C.3: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h de

nanopartículas de YbF_3 obtidas pelo método hidrotérmico (esquerda) e pastilha preparada com compósito contendo 40 % de micropartículas comerciais (direita)

.....40

Figura 4.17. Imagem radiográfica de pastilha preparada com compósito contendo 20 % de massa da amostra C.2: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h de nanopartículas de YbF_3 obtidas pelo método hidrotérmico (esquerda) e pastilha preparada com compósito contendo 20 % de micropartículas comerciais (direita).

.....41

Figura 4.18. Imagem radiográfica de pastilha preparada com compósito contendo 10 % de massa da amostra C.2: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h de nanopartículas de YbF_3 obtidas pelo método hidrotérmico (esquerda) e pastilha preparada com compósito contendo 10 % de micropartículas comerciais (direita).....42

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Planejamento fatorial 2^3 : Otimização do processo de obtenção de YbF_3	17
Tabela 4.1. Fase obtida no planejamento Fatorial 2^3 Otimização da Síntese de YbF_3	27
Tabela 4.2. Domínio de coerência cristalográfica: Planejamento Fatorial 2^3 otimização da síntese de YbF_3	32
Tabela 4.3. Domínio de coerência cristalográfica 2: Planejamento Fatorial 2^3 otimização da síntese de YbF_3	33

1 INTRODUÇÃO

Com a valorização dos aspectos estéticos observada nos últimos anos, o emprego de materiais poliméricos para restauração odontológica como alternativa ao amálgama aumentou significativamente, colocando os tradicionais materiais metálicos em crescente desuso.¹ Além disso, o destino dado aos resíduos de mercúrio provenientes de restaurações de amálgamas se tornou uma problema de alcance ambiental a ser resolvido com urgência. O mercúrio é um metal pesado tradicionalmente utilizado como matéria prima nas restaurações dentárias de amálgama. Seu efeito cumulativo causa perturbação crônica e progressiva das funções metabólicas e celulares dos indivíduos, a exposição ou inalação deste material causa diversos efeitos tóxicos no ser humano, como prejuízos da função renal, alterações na flora intestinal, disfunções cardíacas, bronquiolites e pneumonites, alterações no sistema nervoso central, alterações do equilíbrio, cefaléias, distúrbios da condução nervosa, perda da memória e problemas de concentração e coordenação motora.^{2, 3, 4}

O ambiente contaminado dos consultórios constitui, por isso, um risco tanto para os profissionais quanto para os pacientes. Ao manipular o amálgama, derramar gotas do metal acidentalmente, remover o excesso de mercúrio da massa de amálgama, ter amalgamadores com vazamento ou sobras de amálgama armazenadas inadequadamente nos consultórios emanando vapores os profissionais da odontologia são expostos diariamente ao mercúrio e aos riscos de contaminação. Além disso, os pacientes também podem se contaminar por meio da absorção do mercúrio pela mucosa bucal exposta ao metal durante os tratamentos de restauração.^{2, 3}

Quando o material restaurador usado em substituição ao amálgama também tem como objetivo um resultado estético é importante e essencial que apresente translucidez para possibilitar o ajuste de cor e se tornar semelhante à dentina do paciente, tendo mais chances de chegar ao resultado estético desejado. Atualmente estão sendo desenvolvidos vários materiais restauradores que se diferenciam quando à sua solubilidade, desempenho mecânico, elasticidade, taxa de liberação de flúor e capacidade de adesão.¹ As propriedades de uma resina composta, tais como resistência à compressão e à tração, módulo de elasticidade, absorção de água e coeficiente de expansão térmica, dependem da quantidade de partículas inorgânicas incorporadas à matriz polimérica. Translucidez, cor e

características ópticas, por outro lado, podem ser modificadas por qualquer dos componentes usados como cargas em resinas restauradoras, como a sílica, alumínio, lítio, bário, zinco e ítrio.^{5,6}

No entanto, a radiopacidade em situações clínicas é um dos requisitos mais importantes para permitir a identificação e a diferenciação entre o material restaurador e a estrutura dental original. Essa característica de contrastar é decisiva durante os procedimentos de diagnósticos para a distinção entre a estrutura dental, os materiais odontológicos e as lesões de cáries. As primeiras resinas odontológicas não apresentavam radiopacidade. Desta forma, quando a resina usada em um tratamento anterior se apresenta radiolúcida, e o dentista que desconhecesse o histórico do tratamento odontológico do paciente, obter imagens radiográficas dos dentes para verificar presença de cáries, corre o risco de diagnosticar equivocadamente a região como uma lesão de cárie.^{1,7} Podemos observar essas diferenças na figura 1.1 onde a região 2 preenchida com o produto A pode ser confundida com uma lesão de cárie por apresentar o mesmo aspecto da região 1 com cavidade vazia.⁸

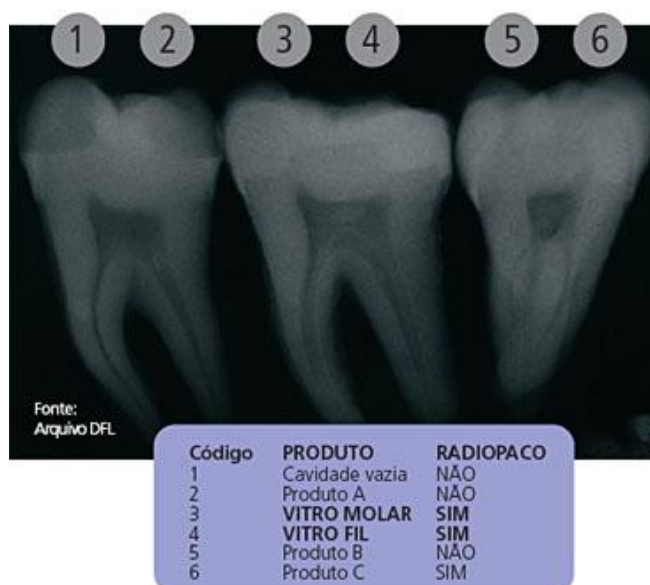


Figura 1.1 Imagem comparando a radiopacidade do dente, de uma cavidade vazia e diversos materiais restauradores. Adaptado de Imparato J. C.; Raggio D.⁸

Geralmente, o início da cárie dentária ocorre nos pontos que favorecem o alojamento ou aglomeração de microorganismos.⁹ Por essa razão, a radiopacidade

relativa dos materiais restauradores é uma importante ferramenta para o diagnóstico de cáries secundárias, como são chamadas as novas lesões que aparecem entre o dente e o material restaurador, e para detectar excessos de materiais restauradores após os procedimentos de restauração entre um dente e outro, o que viria a dificultar a higienização correta dos dentes. Essa radiopacidade também é importante para determinar o contorno de restauração, para determinar o contato entre os dentes adjacentes e a distinção do material restaurador de vazios ou fendas remanescentes, o que poderia indicar que o procedimento de restauração não foi realizado corretamente.^{1,7}

A cárie secundária é uma das principais razões para a substituição de compostos restauradores. No momento da restauração e polimerização dos compostos pode ocorrer contração do adesivo gerando tensões na estrutura dental, o que pode promover fendas marginais e aumentar o risco de penetração de bactérias cariogênicas, levando conseqüentemente a uma deterioração da estrutura original do dente. Algumas vezes, essas cáries secundárias podem ser detectadas visualmente comparando as descolorações no dente com os materiais restauradores na interface, contudo elas podem ocorrer em regiões de difícil visualização. Apesar das radiografias serem muitas vezes mais eficientes em discriminar lesões nas margens da restauração, elas dependem da diferença de radiopacidade entre os tecidos dentários sadios, os tecidos com cárie e as regiões preenchidas com material restaurador.^{9,10}

Os materiais restauradores modernos geralmente contêm componentes radiopacos de estrôncio e vidro de bário como cargas inorgânicas, permitindo que sejam facilmente distinguíveis por imagens de raios X. No entanto, os adesivos dentários atuais empregados na interface entre a restauração e o dente não são comercializados com características de radiopacidade devido a sua baixa viscosidade. Este fato os tornam difíceis de serem distinguidos da lesão de cáries se a espessura colocada do adesivo entre dente e a restauração durante o procedimento não for adequada.¹⁰

Com o objetivo de obter adesivos odontológicos pouco viscosos, mas que apresentassem radiopacidade, Schulz *et al.*¹⁰ conseguiram suspensões de nanopartículas de Ta₂O₅/SiO₂ fracamente aglomeradas com tamanho de partícula primária de cerca de 10 nm. O método utilizado para preparar as partículas foi o de spray pirólise de chama. As partículas foram posteriormente funcionalizadas com

methacryloxypropyltrimethoxysilane-g e dispersos em uma matriz de monômero metacrílico por mistura ultra-sônica. A resistência ao cisalhamento do adesivo contendo essas partículas radiopacas foi comparada com a do esmalte, com a dentina e com a do adesivo de referência livre de partículas, concluindo-se que nanopartículas de Ta_2O_5/SiO_2 podem ser introduzidas facilmente em adesivos odontológicos, formando suspensões estáveis e com a viscosidade permanecendo baixa mesmo após a adição de até 20% de partículas radiopacas. Esses compostos apresentaram radiopacidade comparável ao do esmalte, facilitando a sua distinção de fendas marginais. A resistência de adesão não foi alterada pela presença de partículas no adesivo quando comparadas com o adesivo sem a presença de partículas.¹⁰

Cimentos odontológicos também necessitam radiopacidade para permitir a detecção de vazios na obturação, defeitos marginais, lacunas interfaciais e saliências de cimento no canal do dente. A avaliação de alguns procedimentos clínicos odontológicos como, por exemplo, de tratamento de canais radiculares e pós-cimentação exigem exames radiográficos para verificar a qualidade técnica do tratamento.¹¹

Materiais com baixa radiopacidade podem levar a interpretações equivocadas e a tratamentos desnecessários, custos e desconforto ao paciente. Para superar esse problema de diagnóstico, a adição de agentes radiopacos aos materiais odontológicos se tornaram uma alternativa tecnológica de grande impacto comercial. O feixe de raios X interage com a matéria por meio de absorção e espalhamento da luz ao nível atômico, permitindo a produção de imagens radiográficas para o diagnóstico. O grau de radiopacidade depende do número atômico, da densidade e do tamanho dos componentes que constituem o agente radiopaco. Alguns cimentos odontológicos usados em tratamentos do canal radicular contêm partículas que contêm óxido de bismuto, sulfato de bário, zircônio, quartzo ou dióxido de titânio, que funcionam tanto como agentes radiopacos quanto como carga inorgânica na composição do compósito.¹¹

Algumas substâncias que possuem elementos de alto número atômico (com Z maior do que 71) em sua composição, como o trifluoreto de itérbio, são utilizadas em odontologia como agentes radiopacificadores, e passaram a ser usadas em vários materiais odontológicos. Os elementos da série dos lantanídeos possuem um alto número atômico e um índice de refração de cerca de 1.5, o que os

levam a exibir maior radiopacidade no interior do canal radicular do que outros elementos. No entanto, poucos estudos avaliaram as propriedades radiológicas, químicas e mecânicas de trifluoreto de itérbio em cimentos endodônticos.¹¹

A adição de partículas inorgânicas pode modificar as propriedades ópticas e mecânicas do compósito odontológico, exigindo diferentes métodos de aplicação com níveis variados de eficácia. Com o objetivo de avaliar o trifluoreto de itérbio como agente radiopaco para cimentos odontológicos, Mezzomo *et al.*¹¹ avaliaram o grau de conversão e a força de flexão de cimentos odontológicos com diferentes substâncias radiopacas, preparando cimentos odontológicos com o bisfenol, o dimetacrilato de glicol (BisGMA), o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) e metacrilato de 2-hidroxietil (HEMA), e a canforoquinona (CQ) com etílico 4-dimethylaminobenzoate (EDAB), utilizados como a matriz polimérica base, e comparando os resultados com outros agentes radiopacos, como o dióxido de titânio, quartzo, zircônio, óxido de bismuto, sulfato de bário, adicionados na resina base em diversas teores. De acordo com os testes realizados, foi concluído que trifluoreto de itérbio apresentou radiopacidade superior à dentina com pelo menos 30 % em massa de partículas, sem efeitos negativos sobre outras propriedades do cimento, o que o tornou um agente radiopaco promissor. Além do efeito positivo do trifluoreto de itérbio em relação a radiopacidade, devido a sua baixa solubilidade em água, o trifluoreto de itérbio impediu a degradação do cimento odontológico à longo prazo, fato que é grande importância na manutenção da integridade da interface do material e da estrutura do dente para o sucesso do tratamento.¹¹

Os efeitos da adição de fluoreto de itérbio (YbF_3) e sulfato de bário (BaSO_4) sobre a força e a reatividade de um cimento de ionômero de vidro comercial também foram avaliados por Prentice *et al.*¹² Nanopartículas YbF_3 e BaSO_4 foram incorporados ao componente de pó de Riva SC (SDI Ltd., Bayswater, Austrália) em 1, 2, 5, 10, 15 e 25 % em peso. A relação da mistura de pó: líquido foi de 2.9:1. Nas pastas resultantes foram avaliados o tempo de trabalho e a dureza de superfície de 24 horas e à força de compressão. Os resultados obtidos foram o tempo de trabalho e tempo de presa inicial reduzidos com a adição de YbF_3 . A resistência à compressão diminuiu com a adição de quer YbF_3 ou BaSO_4 , enquanto a dureza superficial foi ligeiramente mais elevado, em 1-2%, em seguida, diminuiu com o aumento da concentração de nanopartículas. Neste trabalho foi concluído que a adição de nanopartículas modificou as características de resistência e dureza da

superfície de um cimento de ionômero de vidro comercial, e pode ser útil para o tratamento de refinação das características desses materiais.¹²

1.1 Perspectivas Comerciais

Atualmente os materiais odontológicos com radiopacidade disponíveis comercialmente possuem desempenho óptico e mecânico insatisfatório a longo prazo. Por isso ainda se busca, na área da pesquisa em materiais odontológicos, um material que supra tais deficiências e possibilite ao cirurgião-dentista maior confiabilidade e que proporcione maior conforto aos pacientes.

Historicamente, o setor de odontologia vem crescendo a uma taxa de três a quatro vezes o avanço do PIB. Recentemente, a Agência Nacional de Saúde (ANS) divulgou os dados setoriais relativos aos primeiros nove meses de 2010. Até setembro desse ano, o crescimento do setor foi de 15 % em relação ao mesmo período do ano passado, mostrando que o número de beneficiários em planos odontológicos no Brasil apresentou a maior taxa de crescimento no setor de saúde, um crescimento muito acima do que maior que o produto interno bruto (PIB) brasileiro no período. Considerando que o setor ainda é considerado incipiente no Brasil, a expectativa é que o crescimento se mantenha acelerado em 2011 acima do PIB. Dados da ANS mostram que o mercado de planos médicos atingiu em junho de 2010 um total de 44 milhões de beneficiários e 6.1% de crescimento anual, ao passo que o setor de planos odontológicos contou com 13.6 milhões de beneficiários e expansão de 15.2 % em 12 meses. “O novo público consumidor, formado por participantes das classes C e D, passou a ter acesso ao benefício odontológico, trazendo ainda mais dinamismo aos planos individuais e familiares”, confirma Renato Velloso Dias Cardoso, diretor de desenvolvimento de mercado da OdontoPrev. Segundo ele, a diversificação regional também é favorável ao mercado odontológico. Hoje, 65 % dos usuários dos planos dentais estão na região Sudeste, existindo potencial a ser desenvolvido nas demais localidades. Desta forma, o mercado de produtos odontológicos está em plena expansão, uma vez que hoje apenas 7 % dos brasileiros possuem planos odontológicos. Há um entusiasmo no setor produtivo com a possibilidade de, junto aos canais de bancos, oferecer um benefício à classe média e às novas classes C e D ascendentes e carentes de tratamentos odontológicos.^{13,14}

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Artigos e Equipamentos Médicos, Odontológicos, Hospitalares e de Laboratório (ABIMO), a indústria brasileira de produtos médicos, odontológicos, hospitalares e de laboratórios é uma indústria inovadora, capaz de suprir 90% das necessidades do mercado interno; que exporta para mais de 180 países. Em 2010 o setor odontológico obteve faturamento de US\$ 84,5 milhões em exportações e US\$ 59,3 em importações. O dinamismo recente da indústria pode ser constatado pelo crescimento de 8,6 % ano no volume de vendas comparado mesmo período de 2009. De acordo com a ABIMO, a indústria destes seguimentos gerou cerca de 100 mil empregos no país.¹⁵

Apesar dos bons números apresentados pela ABIMO em relação aos produtos odontológicos, o Brasil ainda é muito dependente de importação de produtos e materiais odontológicos. O mercado brasileiro é abastecido por 3 % de produtores nacionais de micro porte, 15 % de pequeno porte, 59 % de médio porte, 13 % de médio - grande porte e por 10 % de grande porte.¹⁵ A maioria das grandes empresas são multinacionais com atividades produtivas no país, e principalmente pela importação direta.

Ao desenvolver materiais odontológicos reforçados com nanopartículas radiopacas que determinem uma maior durabilidade às restaurações colocadas no dente, espera-se que os produtos nacionais conquistem o mercado pela diferenciação competitiva fundamentada na qualidade.

1.2 Sínteses de nanopartículas coloidais

A síntese de nanocristais tem sido o objeto de inúmeros trabalhos científicos no mundo todo devido as suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas.¹⁶ A síntese destes materiais podem ser realizadas pelo método *top-down*, que utiliza técnicas nas quais os nanocristais podem ser preparados pela transformação de materiais na escala macro em partículas com escala nanométrica por processo de abrasão ou moagem de alta energia. Por meio dessas técnicas, é possível produzir uma grande quantidade de material (da ordem de quilogramas), contudo os nanocristais obtidos não são uniformes e exibem uma larga distribuição de tamanhos, o que dificulta o controle fino das características do material final.^{16,17,}

¹⁸ Outro modo de sintetizar nanocristais é pelo método *bottom-up*, que em opção ao método *top-down*, possibilita obter nanocristais com com estreita distribuição de

tamanho de partícula, apesar de geralmente se produzir pequenas quantidades de material. Essas técnicas possibilitam maior controle sobre o processo e são baseados em reações químicas a partir de precursores, moleculares ou atômicos submetidos a um processo de nucleação e crescimento de partículas.^{16,17,18}

Um dos meios de obter nanopartículas é o da via coloidal de síntese. Dentre os materiais nanométricos sintetizados por técnicas de química coloidal, têm-se os semicondutores nanocristalinos, também chamados de pontos quânticos. Esses nanocristais apresentam portadores de carga (buracos e elétrons) em um estado de forte confinamento quântico que afeta suas propriedades ópticas e que podem ser alteradas modificando-se o tamanho de partícula. Uma das propriedades ópticas mais interessantes destes nanocristais, do ponto de vista da aplicação tecnológica, é a forte intensidade de luminescência que apresentam, permitindo que sejam utilizados em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos ou biomédicos.¹⁶

A figura 1.2 a apresenta imagens de dispersões coloidais aquosas de nanocristais de CdTe com diferentes cores de emissão obtidas em função do tamanho das nanopartículas, bem como seus respectivos espectros de absorção óptica (UV-Vis) e de fotoluminescência (PL). Na figura 1.2 b é possível observar um deslocamento da banda de absorção óptica de 480 para 556 nm (*red shift*) devido a formação de partículas maiores ao longo durante o processo de síntese. De maneira semelhante, fica evidente na figura 1.2 c o deslocamento das bandas de emissão em direção a comprimentos de ondas maiores, de 507 nm da primeira amostra para 592 nm na última amostra, modificando cores de emissão.¹⁶

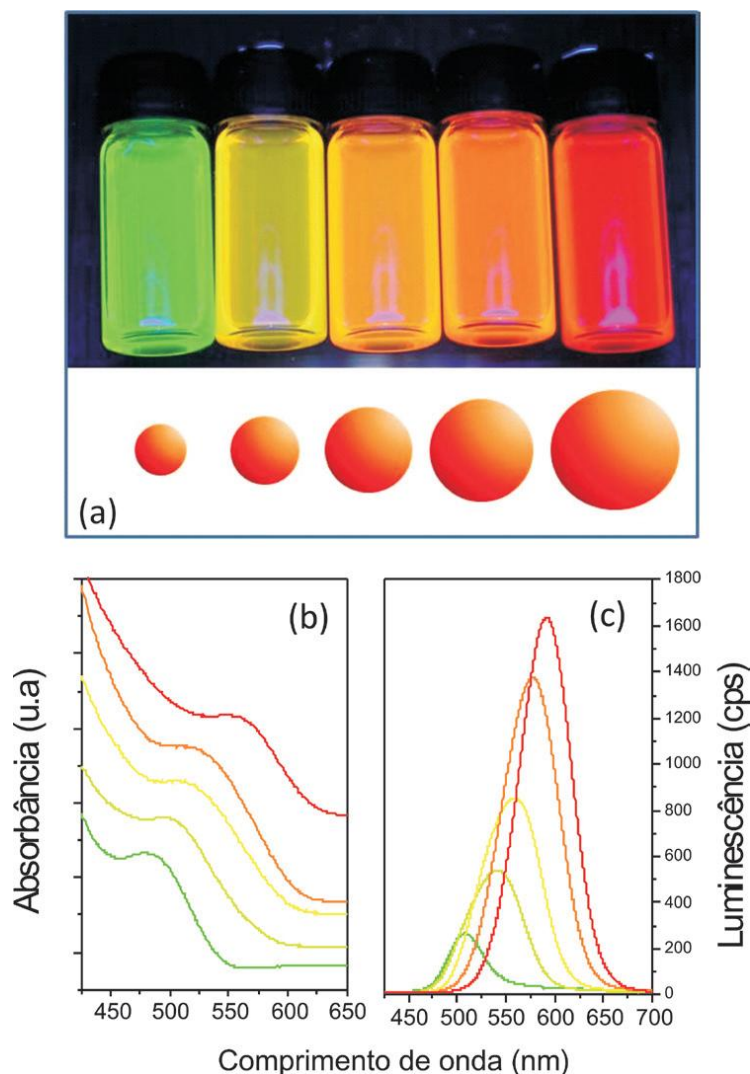


Figura 1.2 Variação das cores de emissão de dispersões coloidais aquosas de pontos quânticos de CdTe (a) e os correspondentes espectros de absorção óptica UV-Vis (b) e de fotoluminescência (c) dessas amostras. Adaptado de Silva *et al.*¹⁶

1.3 Método Hidrotérmico

Diversos métodos de síntese são utilizados na busca de materiais que apresentem novas formas e dimensões, e um método bastante explorado para alcançar essa busca é o processamento hidrotérmico.¹⁹ Existem diversas definições para o termo hidrotérmico e segundo Byrappa *et al.* (citado por Junior¹⁹) “qualquer reação química heterogênea em um sistema fechado na presença de um solvente e uma pressão maior que 1 atm” pode ser considerada como uma reação hidrotérmica. Já Yoshimura *et al.*²⁰ definiu o processamento hidrotérmico como “qualquer reação química, que ocorra em um sistema fechado, aquoso ou não aquoso, em condições supercríticas ou subcríticas”.

A água tem sido usada como principal solvente em processos hidrotérmicos por suas características únicas, como alta tensão superficial ($0,07198 \text{ N m}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), alto calor específico ($75,327 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), capacidade de dissolver vários tipos de substâncias polares e iônicas sob diferentes condições de temperatura e pressão, e por apresentar mudanças em sua viscosidade, densidade e constante dielétrica em função da temperatura. As principais vantagens da síntese pelo tratamento hidrotérmico estão relacionadas com o controle sobre importantes parâmetros de síntese como a temperatura, a concentração dos solutos, uso de aditivos e com a possibilidade de rendimentos próximos à 100 % na conversão do material precursor.²⁰ Comparado outros processos convencionais, o processamento hidrotérmico permite maior controle sobre os processos de nucleação e sobre a forma das partículas sintetizadas. Embora o processo envolva um pouco mais tempo de reação em relação aos processos de deposição de vapor, a síntese hidrotérmica fornece partículas cristalinas com controle sobre seu tamanho e forma. Outro aspecto que chama a atenção é o modo como a velocidade dos processos que ocorrem na interface entre sólido e líquido podem ser controlados.

A maior e mais importante vantagem do processamento hidrotérmico é que o ambiente químico onde a reação ocorre pode ser convenientemente adaptado ajustando-se as condições de síntese. Muita atenção também tem sido dada aos métodos hidrotérmicos empregando cálculos termodinâmicos com o objetivo facilitar a seleção de um solvente apropriado e adequada faixa de pressão, temperatura, que ajude na obtenção da fase cristalina e atue sobre o controle do tamanho e forma das partículas. Uma grande variedade de materiais como óxidos metálicos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfuretos, teluretos, nitretos, selenetos, tanto como partículas e nanoestruturas como nanotubos, nanofios, e foram obtidos utilizando o método hidrotérmico.²⁰ Trabalhos recentes demonstraram também a ocorrência do fenômeno de coalescência orientada em partículas hidrotermalizadas, provavelmente por aumento de eventos de colisão interpartículas, mostrando que este fenômeno também pode ser considerado neste processo.²¹

Pequenas variações nos principais parâmetros de síntese (pH, concentração do precursor, entre outros) podem interferir na forma, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas. A concentração do precursor no reator hidrotérmico também desempenha um

importante papel na fase e morfologia obtida já que a concentração é um fator chave nos parâmetros cinéticos, influenciando a mobilidade das partículas suspensas e na proporção de choques efetivos.²¹

Por meio do tratamento hidrotérmico a uma temperatura de 180 °C, Li *et al.*²² obtiveram compostos de flúor e itérbio com fases cristalinas e formas diferentes, tais como microdiscos hexagonais de b-NaYbF₄ com tamanhos entre 3,5 e 7,5 µm de diâmetro, microprismas com centro côncavo variando de 2,6 à 3,5 µm de diâmetro, microtubos com diâmetro de 4,4 µm e microesferas de NaYbF₄ com diâmetro de 0,4 µm, além de partículas de YbF₃ octaedras. Quatro fatores externos como o pH da solução de reação inicial, a fonte de flúor, o uso de um citrato de sódio como aditivo orgânico e modificações na intensidade iônica do meio pela adição de íons simples como Na⁺, NH₄⁺, BF₄⁻, BO₃⁻, têm influência sobre forma final dos produtos.²²

1.4 Nanocompósitos Poliméricos

A relevância dos nanocompósitos continua motivar novas pesquisas e vem se ampliando e abrangendo inúmeras aplicações, não só na odontologia como também na fabricação de sensores, materiais biomédicos, na indústria aeroespacial e de setores de defesa. Novas aplicações tecnológicas requerem uma combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Desta forma, materiais híbridos orgânico-inorgânicos passaram a ser preparados pela combinação de diferentes componentes e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais. A abordagem clássica para combinar as propriedades de diferentes materiais levou ao desenvolvimento de compósitos ou misturas onde duas fases diferentes, com propriedades físicas complementares, são combinadas. O conceito de compósitos teve origem na necessidade de materiais com melhores propriedades que nenhum dos dois componentes puros poderiam desempenhar individualmente. A mistura de componentes orgânicos e inorgânicos e do sinergismo de suas propriedades é particularmente útil e permite o desenvolvimento de materiais com propriedades totalmente novas.^{17,23, 24, 25, 26, 27}

Quando pequenas quantidades de material inorgânico são misturadas a um polímero, a estrutura do composto resultante pode ser descrita como uma suspensão de partículas ou agregados de partículas dispersas na matriz polimérica.

As interações entre as partículas individuais e a matriz, bem como as interações entre as próprias partículas, impedem do movimento relativo das cadeias poliméricas, modificando o comportamento do polímero tanto no estado sólido quanto no estado fundido. Nos microcompósitos, esses efeitos só se tornam significativos quando a quantidade de partícula se torna elevada, formando uma rede que se estende por toda a matriz polimérica.²⁷

A tendência atual é a preparação de materiais em que a interação entre os componentes ocorre em escala nanométrica ou molecular. Os nanocompósitos obtidos deste modo apresentam propriedades ópticas e mecânicas distintas dos compósitos tradicionais, podendo ser estabelecidas no processo de síntese. Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz na qual as nanopartículas se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica-inorgânica, inorgânica-orgânica ou ainda orgânica-orgânica.^{17,25}

As incorporações de cargas inorgânicas em polímeros originam materiais com maior resistência mecânica e maior estabilidade térmica, proporcionando propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas não existentes no polímero puro. As partículas com dimensões nanométricas apresentam uma área de superfície elevada, promovendo maior e melhor dispersão na matriz polimérica e por isso, uma melhoria das propriedades físicas que dependem da homogeneidade do material. Em muitos casos, os nanocompósitos representam um compromisso entre custo e o desempenho. Devido à utilização de uma menor quantidade de carga nanométrica e um elevado nível de desempenho, a presença de nanopartículas podem levar o material nanocompósito a apresentar propriedades distintas dos materiais macrocristalinos quimicamente análogos devido a sinergia entre os componentes. Vários autores observaram alterações nas propriedades ópticas, elétricas e/ou mecânicas de um material nanométrico à medida que se passa da forma macrocristalina para um material constituído por partículas de dimensões nanométricas.²⁵

As nanopartículas têm uma área de superfície elevada e quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz relacionadas com a interação química específica entre as partículas e as cadeias do polímero. Este tipo de interações pode influenciar a dinâmica molecular do polímero

resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, que se refletem na alteração do seu comportamento térmico e/ou mecânico. A afinidade química reduzida entre as cargas inorgânicas (natureza hidrofílica) e o polímero (predominantemente hidrofóbico) é um aspecto importante a considerar na preparação de nanocompósitos. A compatibilidade das cargas com a matriz polimérica pode ser melhorada por meio da modificação química superficial das partículas dos componentes.²⁵

Uma das classificações sobre nanocompósitos aceitas baseia-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânica-orgânica. Segundo esta classificação distingue-se a Classe I para os híbridos que possuem ligações fracas entre os componentes (ligações de van der Waals ou interações eletrostáticas) e a Classe II para os materiais que apresentam ligações fortes entre a fase inorgânica/orgânica (ligações covalentes ou iônicas). A fronteira entre as duas classes é no entanto tênue, ocorrendo materiais que apresentam características comuns às duas categorias. De um modo geral, esses materiais podem ser preparados pela incorporação apenas física dos constituintes, por ligações químicas entre os componentes e ainda por uma terceira classe de materiais híbridos baseados na combinação desses dois tipos de interação.²⁵

Por vezes, é usado mais do que um método na preparação de um mesmo tipo de nanocompósito e com isso obter-se materiais com propriedades diferenciadas apenas em função da história de processamento.²⁵

2 METAS E OBJETIVO

2.1 Metas

Obter um compósito radiopaco.

Obter uma resina odontológica com radiopacidade.

2.2 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas de YbF_3 utilizando o método hidrotérmico com controle de forma, composição e estrutura e incorporá-las em uma resina odontológica.

3 Procedimento Experimental

A proposta deste trabalho foi o desenvolvimento de uma rota de síntese de nanopartículas de YbF_3 por processamento hidrotérmico e a sua caracterização por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas obtidas.

A otimização da síntese foi realizada variando a concentração da solução, o tempo de reação e os reagentes utilizados como fonte de flúor. Foi utilizado para otimização um planejamento fatorial em dois níveis (tabela 3.1) e os parâmetros de influência utilizados como resposta foi a fase cristalina obtida e o domínio de coerência cristalográfica (tamanho de cristalito) a partir dos difratogramas de raios X (figura 4.5). Os nomes das amostras foram dados com a combinação das letras maiúsculas de A até H para a sequência de parâmetros variados, com os números 2 e 3 para a sequência de repetições realizadas. Para testar a radiopacidade das nanopartículas de YbF_3 preparou-se a suspensão das nanopartículas em uma matriz polimérica que foram analisadas por imagem radiográficas.

A primeira etapa do processo de obtenção de nanopartículas de YbF_3 utilizando o tratamento hidrotérmico foi baseado no trabalho do Li *et al.*²² se diferenciando na utilização de HF como fonte de flúor e variando o tempo para descobrir qual o tempo mínimo para obter partículas cristalinas. Na segunda etapa do processo de obtenção das nanopartículas de YbF_3 foram variadas as fontes de flúor para se obter alternativas ao HF, e a terceira etapa consistiu na otimização do processo de obtenção de partículas de YbF_3 , onde variou-se tempos de reação, as concentrações dos reagentes utilizados como fonte de flúor.

3.1 Síntese de Nanopartículas de YbF_3

O método descrito neste trabalho consiste na preparação de YbF_3 nanocristalino utilizando o tratamento hidrotérmico. O óxido de terra-rara Yb_2O_3 foi utilizado para o preparo de uma solução estoque cloreto de itérbio (0.1 mol/L) por meio da dissolução do óxido de itérbio em ácido clorídrico concentrado à 80 °C. Em seguida, adicionou-se 20 mL de uma solução aquosa de 2 mol/L citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 40 mL de YbCl_3 (0.1 mol/L), mantendo-se o sistema sob

agitação constante para formar os primeiros núcleos da partícula. Após 30 minutos, foi adicionado à solução o HF (25 mol/L) em excesso. A mistura obtida foi transferida para um frasco de Teflon autoclave de aço inoxidável, selado e mantido a 180 °C por 24 h, que foi esfriado em seguida até temperatura ambiente. As partículas resultantes foram separadas por centrifugação, lavadas com água deionizada e em seguida secas a 80 °C por 12 horas. Nesta etapa exploratória variou-se o tempo da reação (4, 8, 11, 18 e 24 horas) com o objetivo de encontrar o melhor tempo de trabalho. O diagrama esquemático do método de síntese na fase exploratória pode ser observado na figura 3.1.

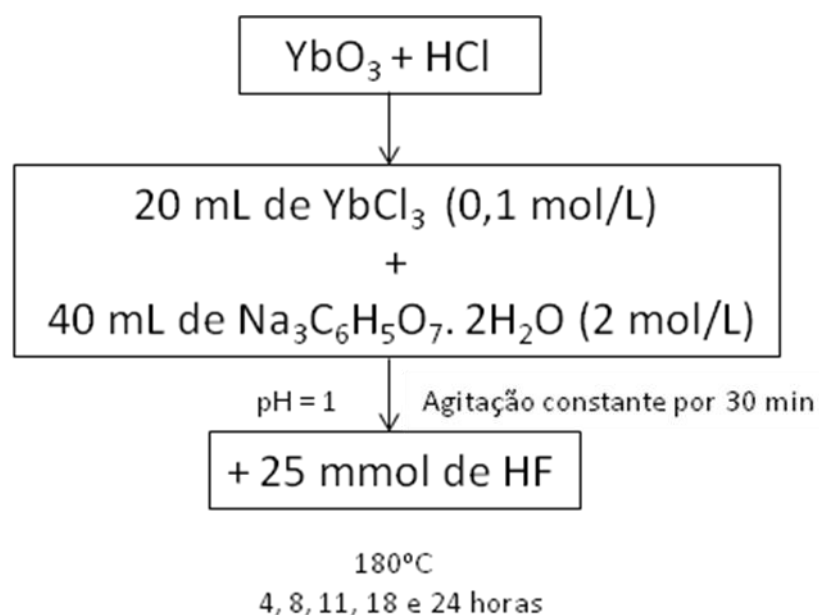


Figura 3.1 Diagrama esquemático do método de síntese na etapa exploratória da síntese de obtenção de nanopartículas de YbF_3 .

Após esta etapa exploratória, outros reagentes (NaF , NH_4F e NaBF_4) foram empregados como alternativa ao uso do HF e os resultados comparados por meio do mesmo método de reação. A acidez da mistura foi ajustada para pH=1 com solução de HCl (1.0 mol/L). O tempo de reação também foi reduzido de 24 para 18 horas. Esta segunda etapa de obtenção química das nanopartículas de YbF_3 são mostradas na figura 3.2.

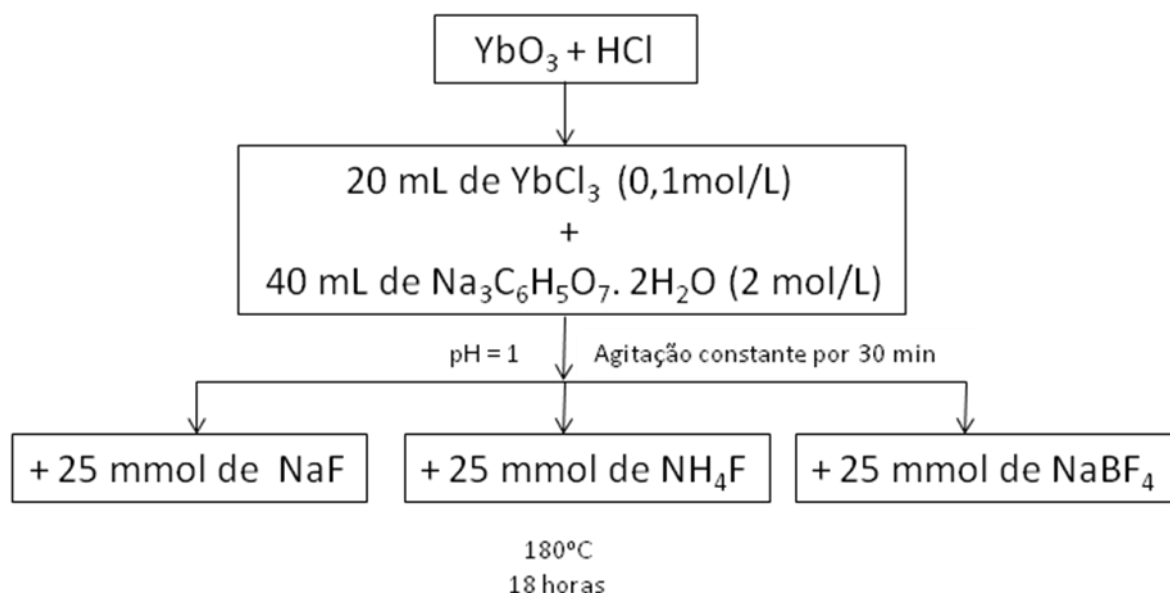


Figura 3.2 Diagrama esquemático do método de síntese na etapa de variação dos reagentes utilizados como fonte de flúor na síntese de obtenção de nanopátículas de YbF₃.

Após o domínio da técnica de síntese e processamento das nanopátículas, foi realizado um planejamento fatorial (tabela 3.1) para a otimização do processo e verificação de reprodutibilidade.

Tabela 3.1 Planejamento fatorial 2³: Otimização do processo de obtenção de YbF₃

Fatores	+	-	
1-Concentração do sal	50 mol/L	25 mol/L	
2-Sal	NaBF ₄	NH ₄ F	
3-Tempo	24 h	12 h	
	1	2	3
A	+	-	-
B	-	-	-
C	+	+	-
D	-	+	-
E	+	-	+
F	-	-	+
G	+	+	+
H	-	+	+

Nesta terceira fase, diferentes concentrações (25 e 50 mol/L) dos reagentes promissores (NH_4F e NaBF_4) foram testadas variando-se os tempos de reação (12 e 24 horas). O organograma das sínteses do planejamento fatorial está esquematizado na figura 3.3.

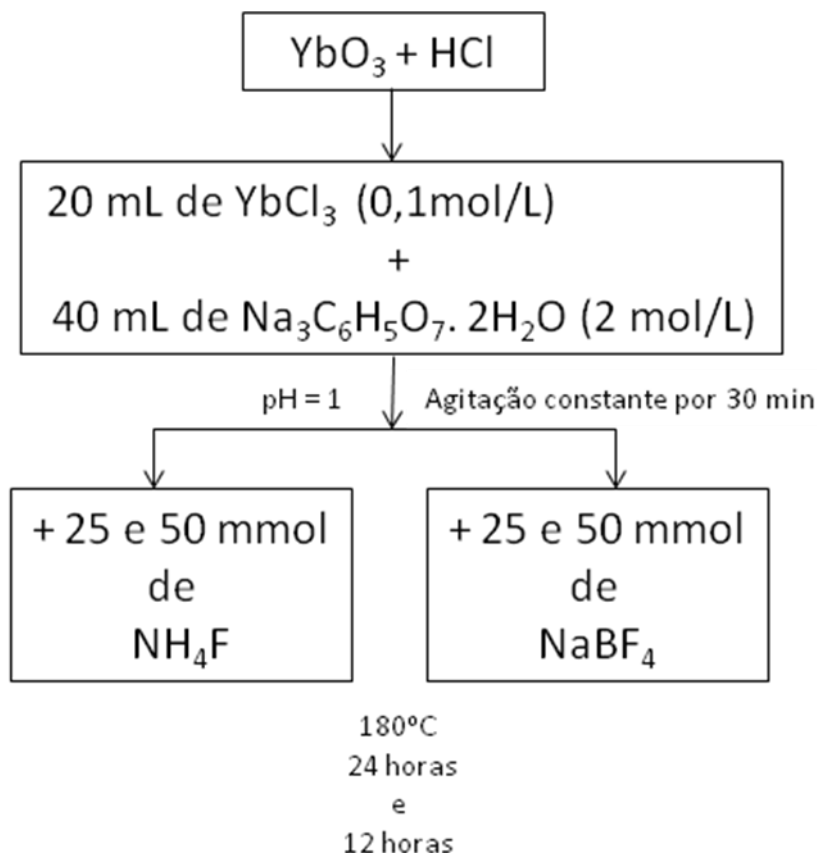


Figura 3.3 Diagrama esquemático do método de síntese na etapa de otimização do processo de obtenção das nanopartículas de YbF_3 .

3.2 Síntese dos nanocompósitos

Com objetivo de se verificar a capacidade de radiopacidade dos nanocompósitos, foram preparadas compósitos de referência empregando um produto comercial de YbF_3 de tamanho micrométrico e nanocompósitos com as nanopartículas sintetizadas por processamento hidrotérmico nas condições otimizadas. Esses materiais híbridos foram sintetizados pela mistura das nanopartículas com a mistura coloidal da resina odontológica em diferentes proporções massa/massa (m/m), com teores de 40 %, 30 %, 20 %, 10 % e 5 % de micropartículas. Para a confecção dos corpos de prova de micropartículas de YbF_3 ,

foram confeccionadas matrizes circulares de silicone com 1 mm de altura e 5 mm de diâmetro. As diversas misturas coloidais com diferentes teores de micropartículas foram adicionadas ao orifício desta matriz que foi recoberta em ambos os lados com uma tira de poliéster para padronização da superfície. Cada amostra foi fotoativada com uma unidade de fotopolimerização LED Raddi (SDI), por 20 segundos de cada lado. Para a confecção dos corpos de prova com as nanopartículas, foram confeccionadas matrizes circulares de alumínio com 3 mm de altura e 9,97 mm de diâmetro. Cada material foi adicionado ao orifício desta matriz que foi recoberta em ambos os lados com uma placa de vidro para padronização da superfície. Cada amostra foi fotoativada com uma unidade de fotopolimerização LED Flash Lite 1401(Discus Dental) por 40 segundos. Foram preparados nanocompósitos com teores de 40 %, 20 % e 10 % de nanopartículas. O diagrama esquemático da síntese dos compósitos está representado na figura 3.4

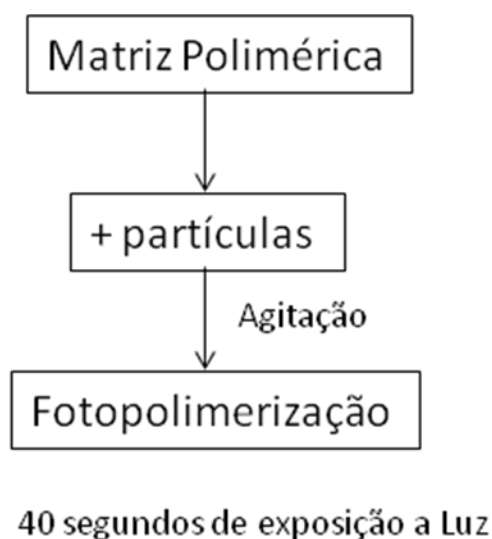


Figura 3.4 Diagrama esquemático do método de síntese dos compósitos.

3.3 Caracterização

3.3.1 Difratomia de Raios-X

As nanopartículas foram caracterizadas, por difração de raios X (DRX) para identificação das estruturas cristalinas, empregando um difratômetro Rigaku modelo DMax 2500PC (radiação Cu K α) com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, operando na faixa de 2θ de 10° a 80° , com velocidade de passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 1s.

3.3.1.1 Cálculo do Domínio de coerência cristalográfica.

O cálculo do domínio de coerência cristalográfica (tamanho médio de cristalito) foi feito utilizando a equação de Scherrer (equação 1) a partir dos dados de largura à meia altura dos picos de difração de raios X coletados para cada amostra.

$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Na equação 1 (d_{rx}) é o domínio de coerência cristalográfica, (k) é uma constante, (λ) é o comprimento de onda da radiação na emissão dos raios X, (β) é a largura a meia altura do pico de difração e (θ) é o ângulo de difração.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM)

A forma e distribuição de tamanho das partículas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão varredura empregando um microscópio Zeiss Supra 35VP com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG-SEM) trabalhando a 30 kV. As amostras foram depositadas em uma grade de cobre coberta com uma fina camada de carbono.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A imagens de microscopia de transmissão de alta resolução foram realizadas em um microscópio Philips CM120, com filamento termo-iônico de LaB₆ (alto brilho), voltagem de aceleração de 120KV. As amostras foram depositadas em uma grade de cobre coberta com filme de carbono.

3.3.4 Projeto de pesquisa

A figura 3.5 resume todo o projeto de pesquisa e mostra a sequência de trabalho e a distribuição das técnicas de caracterização em cada uma das etapas.

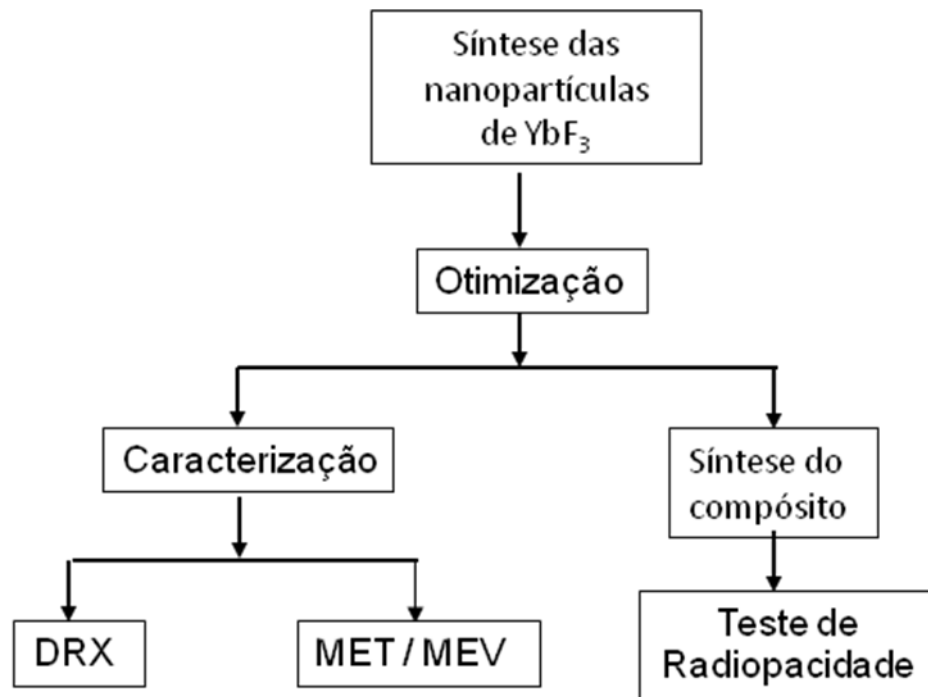


Figura 3.5 Diagrama esquemático do projeto de obtenção de nanopartículas coloidais de YbF_3 .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho, foram obtidas nanopartículas de YbF_3 na sua fase cristalina ortorrômbica com diferentes formas e tamanhos variando entre 10 e 90 nm por meio de síntese hidrotérmica. Como fonte de flúor foram utilizados HF, NaF, NH_4F e NaBF_4 . Foi observado que apenas as partículas sintetizadas a partir do HF, NH_4F e NaBF_4 apresentaram nanopartículas monofásicas de YbF_3 . O tempo da reação e a concentração dos reagentes utilizados como fonte de flúor foram variados para verificar suas influências sobre reação. O pH=1 da solução inicial e a temperatura de 180 °C permaneceram os mesmos em todas as reações.

Este trabalho foi desenvolvido em três etapas. Na primeira etapa o método de síntese hidrotérmico foi explorado, empregando o HF como fonte de flúor e o tempo de reação foi investigado a fim de se definir o tempo mínimo para obter nanopartículas de YbF_3 cristalinas. Na segunda etapa, foram variados os reagentes utilizados como fonte de flúor empregando-se o HF, NaF, NH_4F e o NaBF_4 com o propósito de obter alternativas na utilização de outros reagentes. Na terceira etapa foi realizada a otimização do processo de obtenção de nanopartículas coloidais de YbF_3 , quando foram investigadas as possibilidades de reduzir tempo de reação, variando as concentrações dos diferentes reagentes de flúor, alterando-se todos parâmetros simultaneamente.

4.1 Primeira Etapa: Exploração do Método de Síntese

Nesta fase exploratória da síntese hidrotérmica, foram sintetizadas partículas com o uso de HF (25 mol/L) como fonte de flúor. Os tempos de reação investigados foram 4, 8, 11, 18 e 24 horas para definir o tempo mínimo de reação para se obter YbF_3 em sua fase cristalina. Os difratogramas estão representados na figura 4.1 e pode ser observado que a cristalização depende do tempo de reação. Somente foram obtidas partículas cristalinas de YbF_3 na fase ortorrômbica (JCPDS # 34-0102, onde todos os ângulos da célula unitária são de 90° e os parâmetros de rede são diferentes, $a \neq b \neq c$) sem presença de mistura de fase quando a reação foi processada durante 24 horas, conforme pode ser observado no difratograma (e) da figura 4.1. Quando se utilizou 4 horas de processamento, foram obtidas amostras semicristalinas, como mostra o difratograma (a). Utilizando tempos de reação intermediários de 8, 11 e 18 horas (difratogramas (b), (c) e (d) respectivamente), as

amostras apresentaram fases cristalinas que não puderam ser identificadas. Esses dados mostram que YbF_3 somente pode ser obtido em um tempo de reação longo quando se usa HF. Como esse reagente é controlado, foi necessário procurar fontes alternativas de flúor para o processo de obtenção de YbF_3 .

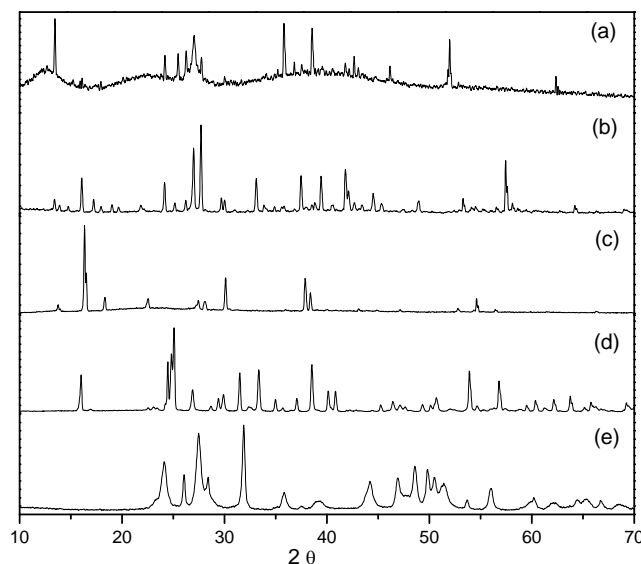


Figura 4.1 Difratogramas de raios X de amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico com temperatura de 180°C , concentração de 25 mol/L de HF e variação do tempo de 4(a), 8(b), 11(c), 18(d) e 24(e) horas.

4.2 Segunda Etapa: Variação dos Reagentes Utilizados como Fontes de Flúor

Para verificar a influência de outros reagentes como fontes de flúor foram realizadas sínteses hidrotérmicas com HF (referência), NaF, NH_4F e NaBF_4 por 18 horas. Foram obtidas partículas cristalinas de YbF_3 na fase ortorrômbica (JCPDS # 34-0102) sem presença de mistura de fase quando se utilizou o NH_4F como fonte e flúor (difratograma (c) da figura 4.2) e o NaBF_4 (difratograma (b) da figura 4.2) quando o sistema foi mantido à 180°C por 18 horas. Deve-se notar que a amostra sintetizada com HF nessas mesmas condições de síntese (difratograma (d) da figura 4.1) e apresentou mistura de fase, enquanto que a amostra sintetizada com o reagente NaF apresentou uma fase cristalina que não pode ser identificada (difratograma (a) da figura 4.2). Esses resultados mostram que NH_4F e o NaBF_4 são reagentes de partida mais apropriados do que HF e o NaF, pois além de permitirem

a obtenção da fase cristalina de YbF_3 desejada em 18 horas (e não em 24 horas como no caso do HF) há também uma vantagem em relação a segurança relacionada à manipulação desses dois sais e, obviamente, nenhum dos dois reagentes aparece na lista de substância controladas.

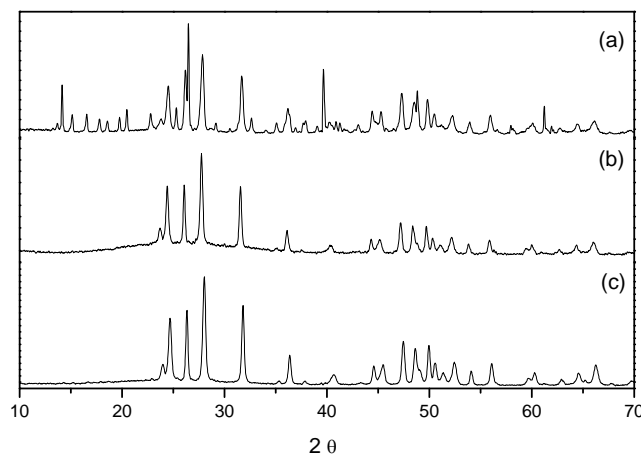


Figura 4.2 Difratogramas de raios X de amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico com as seguintes condições: (a) 25 mol/L de NaF e temperatura de 180°C 18 h; (b) 25 mol/L de NH_4F e temperatura de 180°C, 18 h; (c) 25 mol/L de NaBF_3 e temperatura de 180°C e 18 h.

Foi realizada a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) para verificar a forma e tamanho destas amostras de YbF_3 obtidas e as imagens podem ser observadas nas figuras 4.3 e 4.4. O controle da forma e tamanho é necessário para a distribuição homogênea das partículas na resina odontológica que compõe o compósito, proporcionando maior radiopacidade e melhor resistência mecânica do material. A figura 4.3 apresenta imagens das nanopartículas de YbF_3 sintetizadas com o uso do reagente NH_4F . Pode-se observar que as nanopartículas são bem definidas e mostram um formato parecido de bastões ou placas e com tamanhos entre 80 nm e 100 nm. Também chama a atenção a estreita distribuição de tamanho de partículas obtidas nessas condições de síntese. Algumas partículas formaram aglomerados maiores da ordem de 250 nm. Apesar da obtenção de partículas cristalinas e monofásicas de YbF_3 , é evidente que os tamanhos de partículas obtidos ainda são grandes e há a necessidade de uma otimização desse parâmetro.

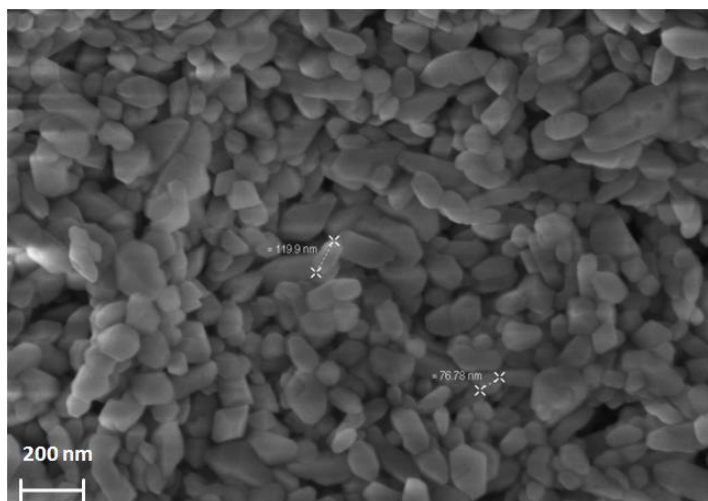


Figura 4.3 Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) do YbF_3 obtido pelo método hidrotérmico com 25 mol/L de NH_4F com temperatura de 180 °C e tempo de 18 h.

Já a figura 4.4 apresenta imagens de FEG-SEM das nanopartículas de YbF_3 sintetizadas utilizando NaBF_4 como fonte de fluor. Pode-se observar que as nanopartículas apresentam formato parecidos com balões, parecendo existir distribuição bimodal, com grupo de partículas maiores da ordem de 250 nm e outro grupo de partículas menores. O método para a secagem das nanopartículas fez com que as mesmas se apresentem aglomeradas, mas podemos observar que as partículas menores se uniram para a formação da partícula maior, por este fato, pode-se observar que as partículas apresentam tamanhos entre 80 nm e 100 nm.

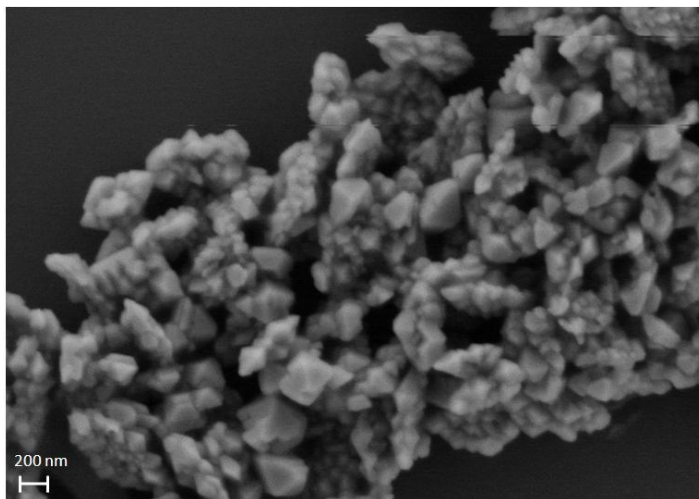


Figura 4.4 Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) do YbF_3 obtido pelo método hidrotérmico com 25 mol/L de NaBF_4 com temperatura de 180 °C e tempo de 18 h.

4.3 Terceira Etapa: Otimização do Processo de Obtenção das Nanopartículas.

Nesta terceira etapa foi realizado um planejamento fatorial com o objetivo de otimizar o processo de obtenção de nanopartículas de YbF_3 . Este planejamento fatorial 2^3 consistiu na variação de dois tempos de reação (12 e 24 horas, ou seja, um valor acima e outro abaixo de 18 horas), duas concentrações (25 e 50 mol/L) e duas fontes de flúor (NH_4F , NaBF_4). A representação deste planejamento fatorial pode ser visto na tabela 3.1. O propósito deste planejamento fatorial foi verificar qual a influência do reagente utilizado como fonte de flúor no método de síntese proposto e verificar a influência da concentração dos reagentes no método de síntese utilizado e verificar a possibilidade de redução de tempo de reação no processo de obtenção das nanopartículas de YbF_3 . A primeira avaliação realizada foi a caracterização por difração de raios X, onde foi verificada as fases cristalinas das amostras. A tabela 4.1 representada mostra os resultados.

Tabela 4.1 Fase obtida no planejamento Fatorial 2^3 Otimização da Síntese de YbF_3				
Fatores		+	-	Resposta
1 – Concentração do Sal		50 mol/L	25 mol/L	
2 – Sal		NaBF_4	NH_4F	Fase
3 – Tempo		24 horas	12 horas	
	1	2	3	YbF_3
A.2	+	-	-	
B.2	-	-	-	
C.2	+	+	-	
D.2	-	+	-	
E.2	+	-	+	
F.2	-	-	+	
G.2	+	+	+	
H.2	-	+	+	

Pode-se observar na figura 4.5 que todas as sínteses realizadas dentro do planejamento fatorial apresentaram partículas cristalinas de YbF_3 na fase ortorrômbica sem presença de mistura de fase, sendo que cada difratograma foi comparado com a ficha cristalográfica (JCPDS # 34-0102) do YbF_3 . Os difratogramas foram identificados com o nome das amostras e suas condições de síntese; A.2: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 12h. B.2: 25 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h. C.2: 50mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h. D.2: 25 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h. E.2: 50mol/L de NH_4F e tempo de 24 h. F.2: 25 mol/L de NH_4F e tempo de 24 h. G.2: 50mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h. H.2: 25 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24h.

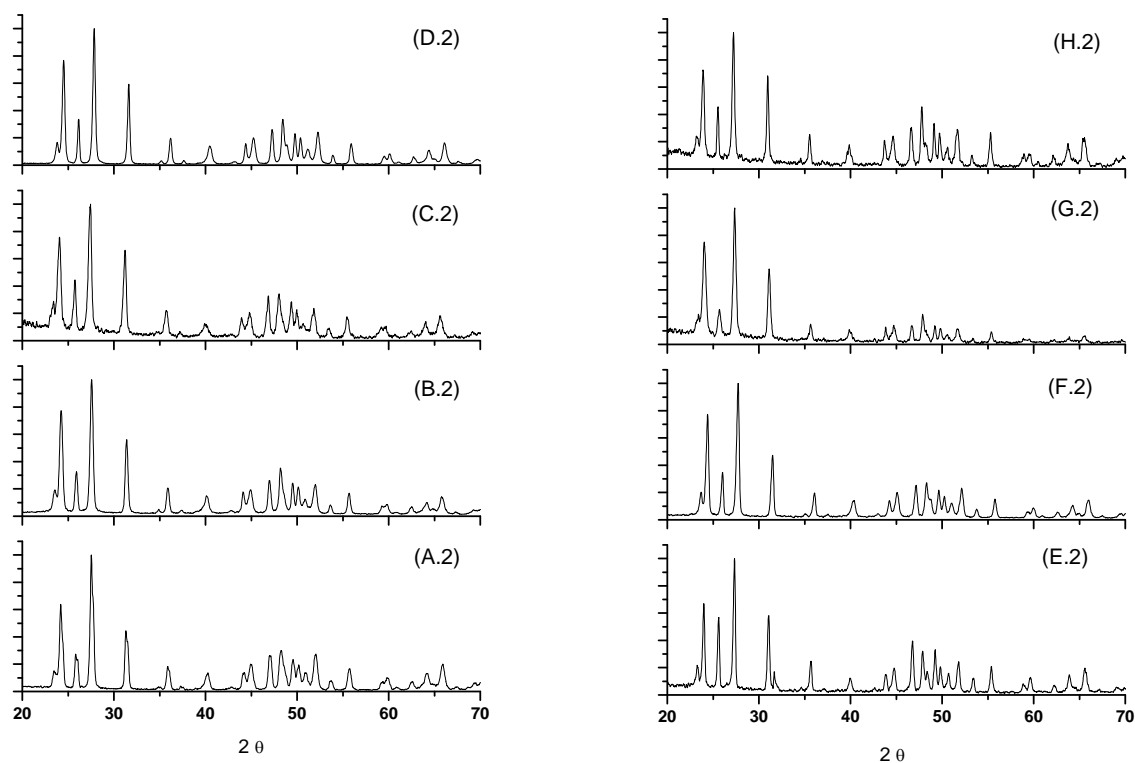


Figura 4.5 Difratogramas de raios X de amostras de YbF_3 sintetizadas pelo método hidrotérmico com temperatura de 180°C , A.2: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h. B.2: 25 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h. C.2: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h. D.2: 25 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12h. E.2: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 24 h. F.2: 25 mol/L de NH_4F e tempo de 24 h. G.2: 50mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h. H.2: 25 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h.

Para verificar a reprodutibilidade do processo de síntese para a obtenção das nanopartículas de YbF_3 todas as reações foram novamente realizadas e caracterizadas por difração de raios X, e os difratogramas estão apresentados na figura 4.6. Cada difratograma foi identificado com o nome da amostra e as condições de síntese são: A.3: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h. B.3: 25 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h, C.3: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h, D.3: 25 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12h, E.3: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 24 h, F.3: 25 mol/L de NH_4F e tempo de 24 h, G.3: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h, H.3: 25 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h.

Todas as amostras também apresentaram partículas cristalinas de YbF_3 na fase ortorrômbica (JCPDS # 34-0102) sem presença de mistura de fase. Esses resultados mostram que as condições de síntese são reprodutíveis e garantem a obtenção de nanopartículas de YbF_3 usando qualquer um dos dois reagentes de partida. A garantia da reprodutibilidade na síntese do YbF_3 pelo método hidrotérmico mostra que esse método de síntese pode ser empregado para a produção comercial de nanopartículas com características de radiopacidade empregando reagentes de partida seguros e de disponibilidade irrestrita, mas principalmente com baixa geração de resíduos. Nos últimos anos tem crescido a pressão por métodos que atendam, ao menos parcialmente, alguns critérios que se tornaram conhecidos por “química verde”, como por exemplo processamentos a baixa temperatura, uso da água como solvente, minimização de resíduos, especificidade e seletividade de reação e altos rendimentos. É surpreendente que o processamento hidrotérmico do YbF_3 atenda a praticamente todos esses requisitos.

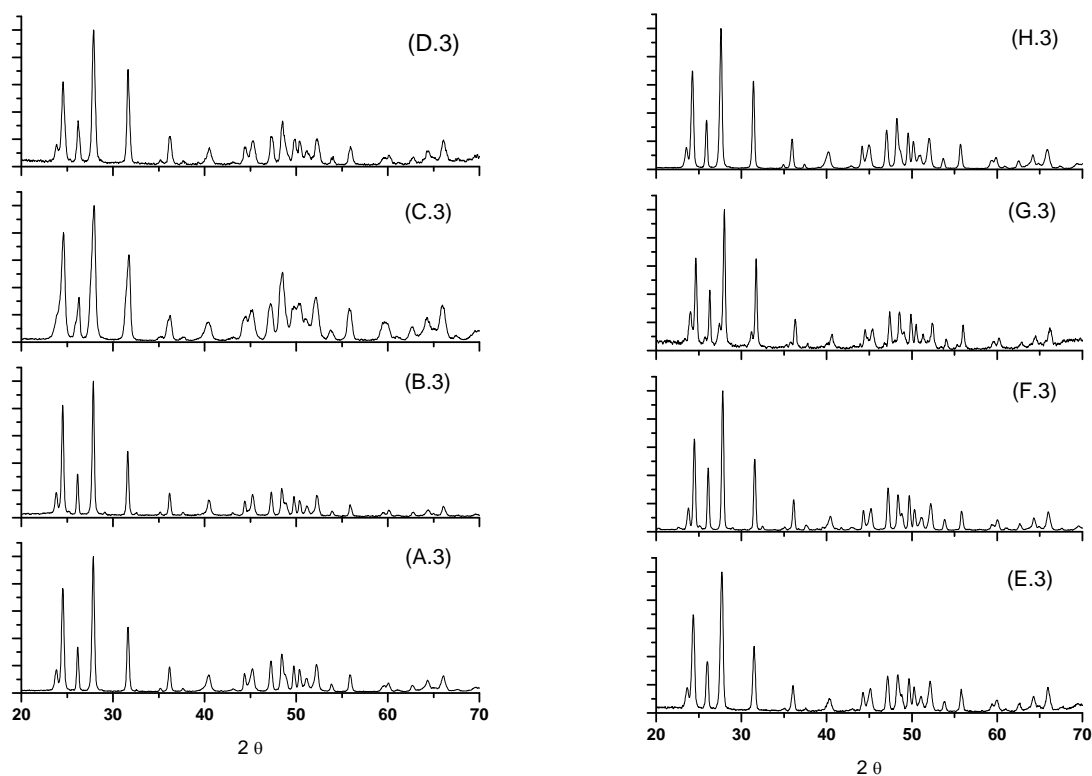


Figura 4.6 Difratogramas de raios X de amostras de YbF_3 sintetizadas pelo método hidrotérmico com temperatura de 180°C para verificação de reprodutibilidade do método, A.3: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h. B.3: 25 mol/L de NH_4F e tempo de 12h. C.3: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h. D.3: 25 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h. E.3: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 24 h. F.3: 25 mol/L de NH_4F e tempo de 24 h. G.3: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h. H.3: 25 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h.

Em seguida foi realizado o cálculo do domínio de coerência cristalográfica empregando a equação de Scherrer (equação 1). Há bastante confusão em relação a interpretação do parâmetro de Scherrer e sua relação com o tamanho de partícula. Uma partícula pode ter mais de um domínio de coerência cristalográfica. No entanto, se uma partícula for um monocristal esférico, o valor estimado por meio do cálculo de Scherrer será o mesmo em qualquer direção escolhida e esse valor será igual ao diâmetro da partícula. Por outro lado, se a partícula for um monocristal mas com formato de bastão, os parâmetros de Scherrer poderão ser tomados como uma estimativa do fator de forma da partícula. Nesse caso, o cálculo da média dos parâmetros de Scherrer tomados em diferentes

direções não resultará em uma estimativa apropriada do tamanho de partícula. Em alguns trabalhos o limite superior colocado para se empregar a equação de Scherrer é de 100 nm, enquanto que em outros esse limite é de 50 nm. Como o parâmetro de Scherrer avalia o domínio de coerência cristalográfica, significa que seu valor é uma estimativa de números de células unitárias e não do comprimento em si do cristal, por isso, o limite superior da aplicação da equação 1 varia de sistema para sistema.

O difratograma da figura 4.7 da amostra A.2 preparada com 50 mol/L de NH_4F e 12 h de reação, identifica quais foram os picos utilizados para a realização deste cálculo. Foram estimados os domínios de coerência cristalográfica relativos aos planos de difração (111), (210), (002) e (321) resultados estão ilustrados na tabela 4.2.

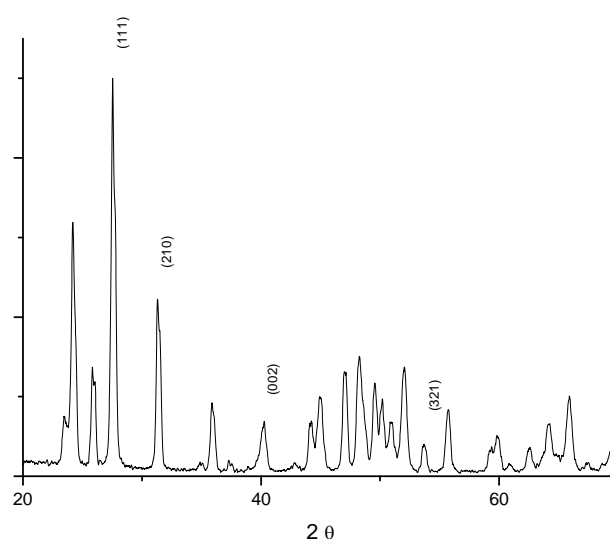


Figura 4.7 Difratogramas de raios X de amostras de YbF_3 com quatro planos identificados (111), (210), (002), (321), utilizados no cálculo de Scherrer.

Verificando as estimativas calculadas para cada plano de difração apresentadas na tabela 4.2 é possível perceber que a amostra que apresentou o maior domínio de coerência cristalográfica foi a amostra G.2 (50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h), enquanto que as amostras A.2 (50 mol/L de NH_4F e tempo de 12h) e C.2 (50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h) foram as que apresentaram menor tamanho. Desses resultados, pode-se concluir com facilidade que o tempo de reação

afeta proporcionalmente o domínio de coerência cristalográfica. Quanto maior o tempo de reação, maior o parâmetro de Scherrer.

Tabela 4.2 Domínio de coerência cristalográfica: Planejamento Fatorial 2^3 otimização da síntese de YbF_3							
Fatores		+	-	Resposta			
1- Concentração do sal		50 mol/L	25 mol/L	Domínio de coerência cristalográfica (nm)			
2- Sal		NaBF_4	NH_4F				
3- Tempo		24 horas	12 horas				
	1	2	3	111	210	002	321
A.2	+	-	-	14,5	14,0	16,1	18,5
B.2	-	-	-	22,1	26,9	20,7	34,0
C.2	+	+	-	21,6	27,0	10,4	26,2
D.2	-	+	-	32,9	46,8	18,0	28,1
E.2	+	-	+	30,1	37,7	23,6	51,6
F.2	-	-	+	30,6	27,3	17,6	33,7
G.2	+	+	+	24,5	25,6	18,9	99,6
H.2	-	+	+	36,7	125,2	14,6	63,7

As três sínteses A.2, C.2. e G.2 que se destacaram em relação a estimativa do tamanho domínio de coerência cristalográfica foram reproduzidas com suas respectivas condições pela terceira vez e novamente caracterizadas por difração de raios X para a se calcular o valor do domínio de coerência cristalográfica. Os resultados encontrados confirmaram que as condições de síntese da amostra A.4: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h e C.4: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h, proporcionam menor tamanho de cristalito e as condições de síntese da amostra, G.4: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h levou a obtenção de partículas com maior tamanho de cristalito, conforme difratograma representado na figura 4.8 e na tabela 4.3. Esses resultados confirmam que o tempo da reação influencia no tamanho da partícula.

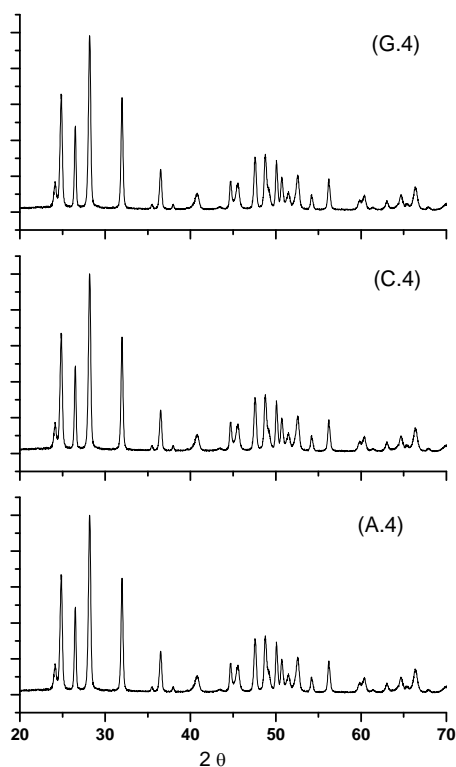


Figura 4.8 Difractogramas de raios X de amostras de YbF_3 . Triplicação das condições de síntese que apresentaram partículas com menor e maior tamanho. A.4: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h. C.4: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h. G.4: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h.

Tabela 4.3 Domínio de coerência cristalográfica 2: Planejamento Fatorial 2^3 otimização da síntese de YbF_3							
Fatores		+	-	Resposta			
1- Concentração do sal		50 mol/L	25 mol/L	Domínio de coerência cristalográfica (nm)			
2- Sal		NaBF_4	NH_4F				
3- Tempo		24 horas	12 horas				
	1	2	3	111	210	002	321
A.4	+	-	-	36,0	50,5	17,0	38,8
C.4	+	+	-	35,3	49,5	18,0	52,4
G.4	+	+	+	43,0	68,2	17,9	38,7

Por meio das imagens de FEG-SEM foi possível visualizar a forma das amostras A.2, C.2 e G.2 (figuras 4.8, 4.9, 4.10 respectivamente). Devido o modo

como as nanopartículas coloidais foram preparadas, sendo dispersadas em uma placa de silício e secas em uma estufa a 80 °C as amostras se apresentaram aglomeradas. É possível observar na figura 4.9 que as partículas da amostra A.2 aparecem aglomeradas com partículas de aproximadamente 100 nm, enquanto no cálculo de Scherrer das partículas indicam um tamanho de 14 nm. Essa diferença de valores indica que as partículas consistem de aglomerado de partículas menores.

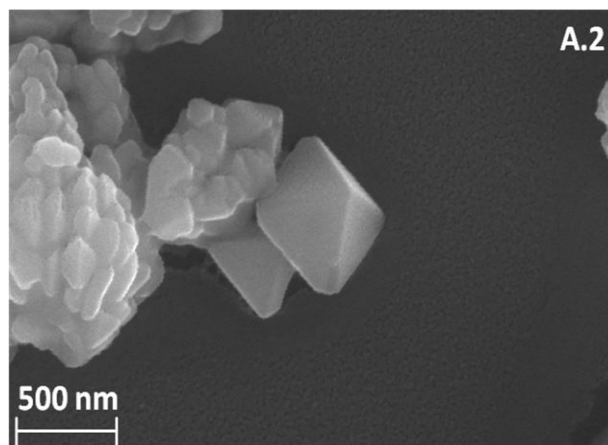


Figura 4.9 Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) da amostra de YbF_3 , A.2: 50mol/L de NH_4F e tempo de 12h, obtida pelo método hidrotérmico.

Na figura 4.10 da amostras C.2 é possível observar que o material sintetizado nessas condições apresenta partículas com tamanhos de aproximadamente 50 nm também aglomeradas. O tamanho de partícula observado nas imagens de FEG-SEM mostram partículas muito maiores do que os valores de 10 nm obtidos pelo cálculo de Scherrer.

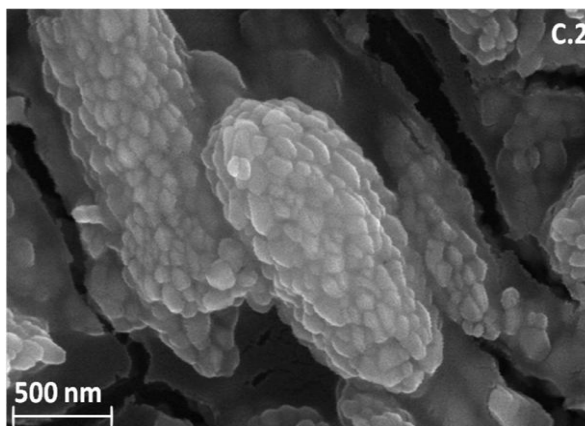


Figura 4.10 Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) da amostra de YbF_3 , C.2: 50mol/L de NaBF_4 e tempo de 12h, obtida pelo método hidrotérmico.

As partículas mostradas na figura 4.11 da amostras G.2 apresentam tamanhos próximos de 200 nm e este formato foi considerado similar a forma de placas. A fato das partículas terem apresentado tamanhos maiores que os do cálculo de Scherrer está relacionado com o preparo da amostra.

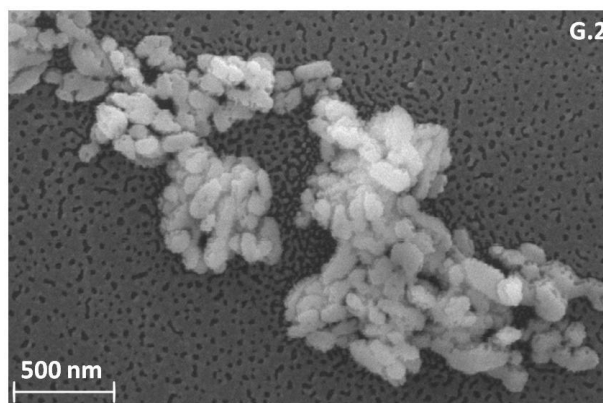


Figura 4.11 Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) da amostra de YbF_3 , G.2: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 24 h, obtida pelo método hidrotérmico.

Essas diferenças entre os tamanhos observados nas imagens de FEG-SEM e os valores calculados pela equação 1 são uma forte evidência da formação de aglomerados. Para a comprovação do tamanho as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de tal modo que foi possível verificar o tamanho das partículas com maior precisão. Diferente da microscopia eletrônica de varredura (FEG) onde é possível observar apenas as

imagens da superfície e da forma das partículas, quando se emprega MEV é possível observar os contornos das partículas individuais mesmo quando aglomeradas. As nanopartículas coloidais são dispersas em uma placa de silício, enquanto que na MET as nanopartículas coloidais são dispersas em uma tela de cobre e secas em temperatura ambiente. As imagens de MET das figuras 4.12, 4.13 e 4.14 foram feitas das amostras A.2, C.2 e G.2 respectivamente, selecionadas por serem as amostras que se destacaram no planejamento fatorial em relação ao tamanho estimado de domínio de coerência cristalográfico calculado pela equação de Scherrer.

A amostra A.2 de YbF_3 foi sintetizado usando 50 mmol de NH_4F , 12 h e pode-se observar partículas de aproximadamente 10 nm, (figura 4.12) que é muito próximo dos 14 nm estimado no cálculo de Scherrer para o plano 210. Esse resultado confirma que as imagens de FEG-SEM no modo transmissão resultam de aglomeração de nanopartículas monocristalinas. Esse resultado é fundamental porque mostra que as condições de síntese hidrotérmica possibilitaram a formação de nanopartículas de YbF_3 muito menores do que as disponíveis no mercado odontológico.

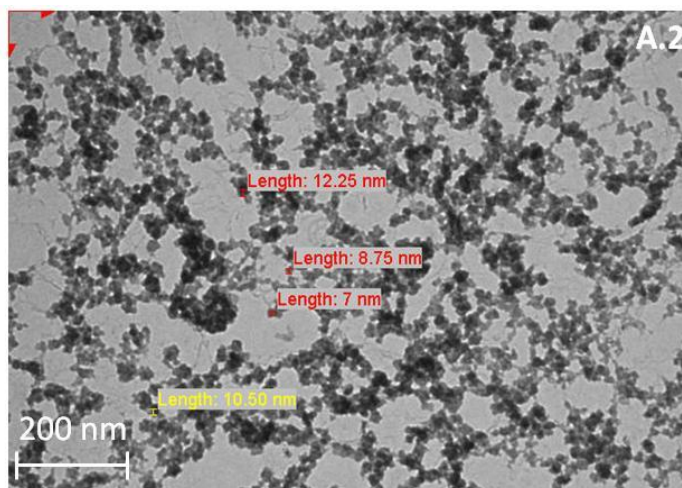


Figura 4.12 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de YbF_3 , A.2: 50 mol/L de NH_4F e tempo de 12 h, obtida pelo método hidrotérmico.

Na imagem de MET da amostra C.2 de YbF_3 sintetizada com 25 mmol de NH_4F e 12 horas de reação é mostrada na figura 4.13. Nessa imagem é possível observar que o tamanho dessas partículas é de aproximadamente 10 nm o que

também confirma o tamanho estimado no cálculo de Scherrer de 10,4 nm no plano 002, descrito na tabela 4.2.

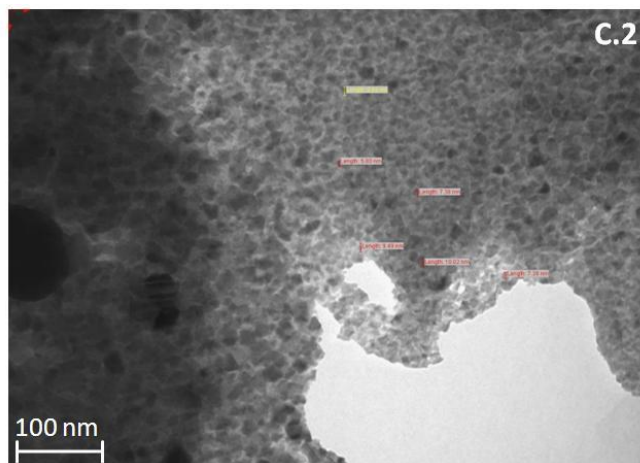


Figura 4.13 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de YbF₃, C.2: 50 mol/L de NaBF₄ e tempo de 12 h, obtida pelo método hidrotérmico.

Já a imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra G.2 de YbF₃ sintetizada usando 50 mmol de NaBF₄ e mantendo o tratamento hidrotérmico por 24 h o tamanho de partículas é de aproximadamente 90 nm (figura 4.14). Pode-se observar que as nanopartículas são uniformes e os tamanhos médios de 90 nm, próximos aos tamanhos que haviam sido estimados por meio da equação de Scherrer, 99 nm no plano (231). Embora os números não sejam exatamente os mesmos, é preciso considerar as diferenças entre as técnicas (FEG-SEM) e DRX que apresentam erros experimentais distintos. Por este fato pode-se concluir que cada nanopartícula é formada de um cristal único. Esses resultados mostram a necessidade do uso da microscopia de transmissão (TEM) como principal ferramenta de caracterização de nanopartículas, mas também que o cálculo do domínio de coerência cristalográfica (tamanho de cristalito) obtido pela equação de Scherrer fornece uma estimativa confiável do tamanho das nanopartículas.

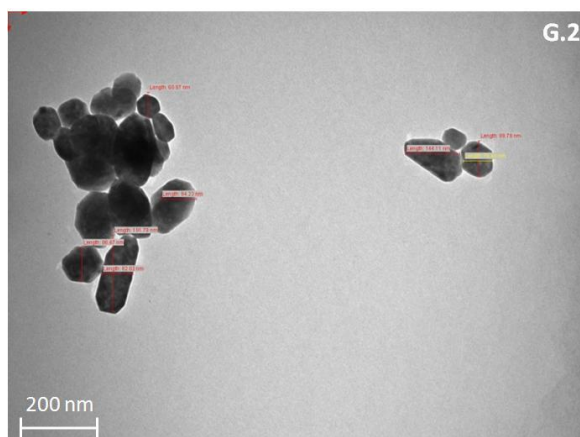


Figura 4.14 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de YbF_3 , G.2: 50mol/L de NaBF_4 e tempo de 24h, obtida pelo método hidrotérmico.

4.4 Resultados das Sínteses dos Compósitos

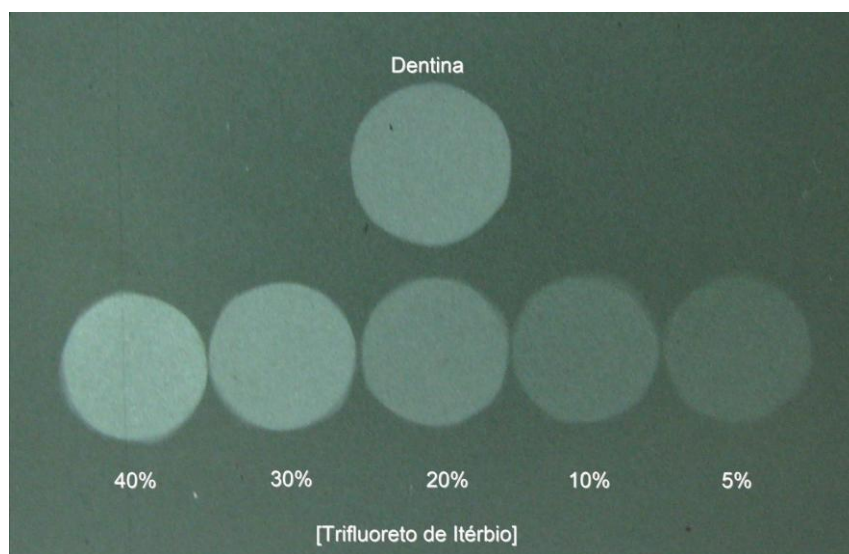
Após obter nanopartículas de YbF_3 com fase cristalina e tamanho de 10 nm por meio de processamento hidrotérmico com condições de 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12h (amostras C) foram selecionadas para a preparação dos nanocompósitos, por seu tamanho ser promissor em relação a sua dispersão.

Neste trabalho os nanocompósitos foram preparados pela rota coloidal. Este método oferece a vantagem de combinar a flexibilidade de processamento das misturas, com homogeneidade em nível molecular. Por este procedimento, dispersões coloidais de YbF_3 foram adicionadas às dispersões coloidais de resina odontológica e homogeneizada à temperatura ambiente. Os compósitos com a presença das nanopartículas de YbF_3 micrométricas comerciais e nanométricas obtidas pelo método hidrotérmico, apresentaram coloração amarelada translúcida. O propósito da preparação deste compósito com uma resina odontológica foi de avaliar a quantidade mínima de massa de partículas para se obter radiopacidade superior a dentina e para isso foram utilizadas partículas de YbF_3 comerciais (produto de referência) e para avaliar a radiopacidade do compósito com nanopartículas a comparação foi feita com o compósito de referência.

Para definir a radiopacidade ideal para o nanocompósito, pastilhas com diferentes teores em massa (40 %, 30 %, 20 %, 10 % e 5 % calculados pela razão massa / massa) de partículas micrométricas de YbF_3 comerciais foram preparadas e comparadas com uma pastilha preparada com a dentina por meio de imagens obtidas por um sistema de captura de imagem digital Gendex acoplado a um

software VixWin Platinum. As micropartículas de YbF_3 utilizadas para a preparação das pastilhas são comerciais e foram previamente caracterizadas por difração de raios X.

Observando a imagens radiográficas obtidas (figura 4.15) podemos concluir que o para o material comercial atingir maior radiopacidade que a dentina é necessário que a massa de partículas seja superior a 20 % no compósito, já que a pastilha preparada com 20 % de partículas apresentou a mesma radiopacidade que a dentina.

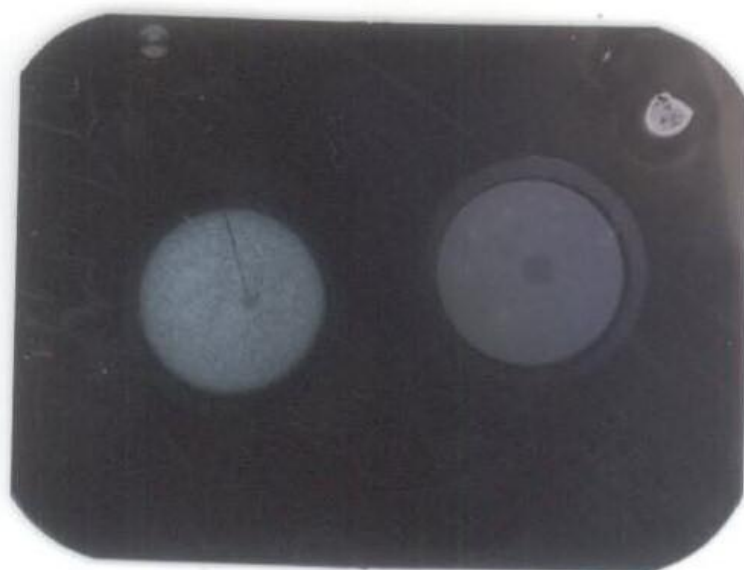


4.15 Imagens radiográficas de pastilhas preparadas com material do dente (dentina) e compósitos preparados com diferentes percentuais (40 %, 30 %, 20 %, 10 % e 5 %) de massa de micropartículas comerciais.

Para comparar a radiopacidade dos compósitos contendo partículas micrométricas comerciais com a radiopacidade dos com compósitos contendo partículas nanométricas de YbF_3 sintetizadas pelo processamento hidrotérmico (amostras C.2 e C.3), foram preparadas pastilhas com três diferentes teores (40 %, 20 %, 10 %) com proporções massa/massa (m/m) de partículas e matriz polimérica. As imagens foram obtidas por meio um equipamento radiográfico utilizados em consultório odontológicos.

Observando a imagens radiográficas obtidas na figura 4.16, podemos observar que a radiopacidade do compósito com 40 % de massa de partículas

nanométricas obtidas pelo processamento hidrotérmico (esquerda da figura 4.16) é muito maior do que a radiopacidade do compósito preparado com a mesma quantidade em massa de partículas micrométricas comerciais (direita da figura 4.16). Esta diferença de radiopacidade em compósitos com a mesma massa de YbF_3 está relacionada com o tamanho das partículas e com o fato dessas nanopartículas estarem mais dispersas na matriz polimérica do que partículas comerciais com tamanhos maiores.



4.16 Imagem radiográfica de pastilha preparada com compósito contendo 40 % de massa da amostra C.3: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h de nanopartículas de YbF_3 obtidas pelo método hidrotérmico (esquerda) e pastilha preparada com compósito contendo 40 % de micropartículas comerciais (direita).

O mesmo ocorre com a imagem radiográfica da figura 4.17. A radiopacidade do compósito com 20 % de massa de partículas nanométrica (esquerda da figura 4.17) é maior que a radiopacidade do compósito preparado com 20 % de partículas comerciais com tamanho micrométrico (direita da figura 4.17). Desta forma, compósitos preparados com 20 % de massa de partículas comerciais são suficientes para apresentar radiopacidade superior à radiopacidade da dentina. Lembrando que a radiopacidade superior a radiopacidade da dentina não é obtida com o compósito preparado com 20 % de massa de partículas de YbF_3 em tamanho

micrométrico conforme mostrado na figura 4.15. Por outro lado, a radiopacidade superior dos nanocompósitos preparados com 20 % de massa de partículas com tamanho nanométrico está relacionada com a melhor dispersão das partículas com tamanhos menores.

A redução da quantidade de partículas em materiais odontológicos mantendo a radiopacidade superior a da dentina contribui para a redução dos custos do produto final, tornando-se uma vantagem competitiva comercial para a empresa de produtos odontológicos Angelus.



4.17 Imagem radiográfica de pastilha preparada com compósito contendo 20 % de massa da amostra C.2: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h de nanopartículas de YbF_3 obtidas pelo método hidrotérmico (esquerda) e pastilha preparada com compósito contendo 20 % de micropartículas comerciais (direita).

Contudo, não se observou ganhos com relação a radiopacidade dos nanocompósitos quando comparados com a amostra com 10 % de massa de partículas nanométrica (esquerda da figura 4.18) e compósito preparado com 10 % de massa de partículas com tamanho micrométrico (direita da figura 4.18). Como a amostra de compósito preparada com as micropartículas comerciais mostrou radiopacidade inferiores a da dentina (figura 4.15) fica evidente que os

nanocompósitos com 10 % de YbF_3 sintetizadas por processo hidrotérmico não poderia ser empregado como material restaurador.



4.18 Imagem radiográfica de pastilha preparada com compósito contendo 10 % de massa da amostra C.2: 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h de nanopartículas de YbF_3 obtidas pelo método hidrotérmico (esquerda) e pastilha preparada com compósito contendo 10 % de micropartículas comerciais (direita).

Considerando os resultados apresentados neste trabalho, é possível observar que o uso de nanopartículas de YbF_3 apresenta um ganho em termos de radiopacidade sobre os compósitos preparados com micropartículas comerciais até o limite de 20 % massa / massa. Menores teores de 20 % se mostram inadequados para o uso do material como restaurador. Pode-se dizer que o processamento hidrotérmico para síntese de nanopartículas de YbF_3 representa um avanço no que diz respeito a preparação de materiais odontológicos com características de radiopacidade produzidos pela Angelus, cumprindo assim a principal meta desse trabalho. Foi demonstrado que o emprego dois tipos de reagente de partida o NH_4F e o NaBF_4 , podem ser empregados para a síntese de nanopartículas de YbF_3 com tamanho de partículas da ordem de 10 nm e que essas nanopartículas apresentam características de radiopacidade superiores às partículas micrométricas de mesma composição e estrutura.

5 CONCLUSÕES

Nanopartículas de YbF_3 monofásicas com estrutura ortorrômbicas foram sintetizadas com sucesso empregando um rota de síntese hidrotérmica, usando como fonte de flúor o NH_4F e o NaBF_4 . Com a realização do planejamento fatorial os tamanhos das partículas obtidas foram de aproximadamente 10 nm para reações realizadas com 50mol/L de NH_4F e tempo de 12 h e com 50 mol/L de NaBF_4 e tempo de 12 h.

Foram preparados nanocompósitos de matrizes poliméricas odontológica e YbF_3 a partir da mistura de dispersões coloidais dos polímeros comerciais e YbF_3 nanométrico sintetizado pelo processamento hidrotémico. Comparando a radiopacidade dos dois nanocompósitos com compósitos preparados com YbF_3 micrométrico comercial, foi observado que radiopacidade nos nanocompósitos com 20 % de YbF_3 nanométrico é maior que a radiopacidade dos compósitos com a mesma quantidade em massa de micropartículas de YbF_3 comerciais. Portanto, nanopartículas coloidais de YbF_3 sintetizadas pelo processamento hidrotérmico se apresentaram mais dispersas na matriz polimérica do que as micropartículas comerciais de YbF_3 incorporadas na mesma matriz polimérica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Güterer, N. S.; Pardini, L. C.; “Radiopacidade dos materiais estéticos restauradores: propriedade básica”, Rev. Bras. Teleodonto, **2005**, 1, 1, 17.
- 2 De Jesus, L. F.; Marinha, M. S.; Moreira, F. R.; “Amálgama dentário: fonte de contaminação por mercúrio para a odontologia e para o meio ambiente”, Cad. Saúde Colet., **2010**, 18, 4, 509.
- 3 Claro, F. A.; Ito, F. R.; Bastos, F. M.; Ribeiro, M. E.; “Mercúrio no amálgama odontológico: riscos da exposição, toxicidade e métodos de controle - revisão da literatura”, Rev. biociênc., **2003**, 9, 1, 47.
- 4 Grigoletto, J. C.; Oliveira, A. D.; Muñoz, S. I. S.; Alberguini, L. B. A.; Takayanagui, A. M. M.; “Exposição ocupacional por uso de mercúrio em odontologia: uma revisão bibliográfica” Ciência & Saúde Coletiva, **2008**, 13, 2, 533.
- 5 Bianchi e Silva, A. A.; Veeck A. B.; De Oliveira, J. P. P.; Souza, P. H. C.; “Comparison of chemical composition of packable resin composites by scanning electron microscopy”, J Appl Oral Sci, **2005**, 13, 1, 67.
- 6 Hirata, R.; Mazzetto, A. H.; Yao, E.; “Alternativas Clínicas de Sistemas de Resinas Compostas Laboratoriais - Quando e Como Usar” JBC - Jornal Brasileiro de Clínica & Estética em Odontologia, **2000**, 4, 19, 13.
- 7 Pedrosa R. F.; Pontual A. D.; Miranda A. M.; Ferraz H. M. D.; Miranda, M. C. D.; Da Silveira, M. M. F. “Influência de materiais restauradores na interpretação radiográfica”, RFO, **2007**, 12, 3, 35.
- 8 http://www.dfl.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=31&Itemid=72
- 9 Fejerskov, O.; Kidd E.; “Cárie dentária: A doença e seu tratamento clínico” Ed.Santos, 2005, 1, 96.
- 10 Schulz, H.; Schimmoeller, B.; Pratsinis, S. E.; Salz, U.; Bock, T.; “Radiopaque dental adhesives: Dispersion of flame-made Ta₂O₅/SiO₂ nanoparticles in methacrylic matrices”, Journal of dentistry, **2008**, 36, 579.
- 11 Collares, F. M.; Ogliari, F. A.; Lima, G. S.; Fontanella V. R. C.; Piva E. Samuel S. M. W.; “Ytterbium trifluoride as a radiopaque agent for dental cements”, International Endodontic Journal, **2010**, 43, 792.
- 12 Prentice, L. H.; Tyas, M. J.; Burrow, M. F.; “The effect of ytterbium fluoride and barium sulphate nanoparticles on the reactivity and strength of a glass-ionomer cement dental materials” **2006**, 22, 746.
- 13 <http://www.divicom.com.br/wp/index.php/2011/01/cenario-para-2011-e-desafiador-mas-oportuno/>

6. Referências Bibliográficas

- 14 http://portalinvestsantander.clientes.ananke.com.br/aqui_voce_pode/noticias_do_mercado/tpl_noticia.asp?CDUID=2020681
- 15 <http://www.abimo.org.br/modules/content/content.php?page=dados-economicos>.
- 16 Silva, F. O.; Viol, L. C. De S.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon M. A.; “O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais”, *Quim. Nova*, **2010**, 33, 9, 1933.
- 17 Arantes, T. M. “Incorporação por via coloidal de nanopartículas sintéticas em polímeros comerciais”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, **2009**. Dissertação de mestrado, 89 p.
- 18 Mambrini, G. P. “Síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ via método solvatermal”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, **2008**. Tese de doutorado, 94 p.
- 19 Junior, W. A. “Síntese de nanopartículas de óxido de vanádio obtidos pela decomposição de peróxido”. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Física do Instituto de Física São Carlos – USP, **2010**. Tese de doutorado, 151 p.
- 20 Yoshimura, M. Byrappa K. “Hydrothermal processing of materials: past, present and future”, *J Mater Sci*, **2008**, 43, 2085.
- 21 Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; “Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica”, *Quim. Nova*, **2009**, 32, 8, 2181.
- 22 Li, C.; Quan, Z.; Yang, P.; Yang, J.; Liana, H.; Lin, J.; “Shape controllable synthesis and upconversion properties of NaYbF₄/NaYbF₄:Er³⁺ and YbF₃/YbF₃:Er³⁺ microstructures”, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1353.
- 23 Gaurav, M.; Kalyon, D. M., Sadhan, C. J.; Fisher F. T.; “Polymer Nanocomposite Processing, Characterization, and Applications”, *Journal of Materials*, **2010**, 325807
- 24 José, N. M.; Prado, L. A. S. A; “Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações”, *Quim. Nova*, **2005**, 28, 2, 281.
- 25 Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade T.; “Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos” *Quim. Nova*, **2004**, 27, 5, 798.
- 26 Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A.; “Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides”, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
- 27 Romeo, G.; Filippone G.; Russo, P.; Aciemo D.; “Effects of particle dimension and matrix viscosity on the colloidal aggregation in weakly interacting polymer-nanoparticle composites: a linear viscoelastic analysis”, *Polym. Bull.* **2009**, 63, 883.